Quantitative Untersuchungen über die katalytische Beeinflussung der Umsetzung von zweiwertigen Phenolen mit Phosphortrichlorid.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius - Maximilians - Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Wolfgang Marquardt,
geboren zu Berlin.

Würzburg 1954.

Quantitative Untersuchungen über die katalytische Beeinflussung der Umsetzung von zweiwertigen Phenolen mit Phosphortrichlorid.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius - Maximilians - Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Wolfgang Marquardt,
geboren zu Berlin.

Würzburg 1954.

1. Berichterstatter: Professor Dr. L. A N S C H Ü T Z

2. Berichterstatter: Professor Dr. F.G. F I S C H E R

Eingereicht am 30. Juni 1954

Tag der mündlichen Prüfung 27. Juli 1954

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 1952 bis April 1954 im Chemischen Institut der Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. LUDWIG ANSCHÜTZ ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer schulde ich besonderen Dank für die aufopfernde Förderung.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S .

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Theoretischer Teil	4
	A. Untersuchung des "Wassereffekts" bei der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen und Phosphor=trichlorid	4
	1. Homobrenzcatechin als phenolische Komponente	4
	2. 2,2'-Dioxybiphenyl als phenolische Komponente	5
	B Ersatz des Wassers durch andere katalytisch wirk=same Verbindungen bei der Umsetzung zwischen Brenz=catechin und Phosphortrichlorid	9
	1. Säuren als Katalysatoren	9
	2. Organische Verbindungen mit beweglichem Wasser=stoff als Katalysatoren	11
	3. Nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe als Katalysatoren	12
	C. Studium der katalytischen Beeinflußbarkeit der Um=setzung zwischen o-Phenylenphosphit und Phosphor=trichlorid	12
	1. Wasser als Katalysator	12
	2. Andere Verbindungen als Katalysatoren	14
	D. Untersuchung der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzungen des Phosphor o x y chlorids mit Brenzcatechin und mit o-Phenylenphosphat	15
III.	Zusammenfassung	17

Seite

IV. Experimenteller Teil 19

A. Untersuchung des Wassereffektes bei der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen und Phosphortrichlorid 19

1. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem, trockenen und wasserhaltigen Aether 19

2. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem, trockenen und wasserhaltigen Benzol 19

a) Ansätze in trockenem Benzol 19

b) Ansätze in wasserhaltigem Benzol 20

3. Umsetzung zwischen Homobrenzcatechin und Phosphortrichlorid bei A b w e s e n h e i t von Wasser 23

a) Darstellung des o-Oxyesters (V, bzw. VI)+) neben Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (IV) 23

b) Darstellung von 3,4-Toluylenphosphit (VII) 26

4. Umsetzung zwischen Homobrenzcatechin und Phosphortrichlorid bei G e g e n w a r t von Wasser 26

5. Vorversuche über die Umsetzung zwischen 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid 28

a) Darstellung von 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) 28

b) Darstellung von 2,2'-Biphenylen-thiophosphorsäure-chlorid (XIII) 29

c) Darstellung von 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) 31

d) Darstellung von 2,2'-Biphenylenphosphit (X) 32

+) Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Nummerierung der im Text angeführten Formeln der Verbindungen.

Seite

6. Durch Destillation aufgearbeitete trockene und wasserhaltige Ansätze von 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid 34

a) Ansätze in Aether 34
b) Ansätze in Benzol 36
c) Ueberführung des 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) in 2,2'-Biphenylenphosphorigsäure-chlorid (VIII) durch Phosphortrichlorid 37

7. Durch fraktionierte Kristallisation aufgearbeitete trockene und wasserhaltige Ansätze von 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid 38

a) Ansätze in Aether 39
b) Ansätze in Benzol 41
c) Ansätze in Toluol 42

8. Durch Analyse aufgearbeitete trockene und wasserhaltige Ansätze von 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid 42

a) Ansatz in trockenem Benzol 45
b) Ansätze in wasserhaltigem Benzol 48

B. Verbesserung der Methodik durch Anwendung einer Hochvakuum-Apparatur 53

C. Ersatz des Wassers durch andere katalytisch wirksame Verbindungen bei der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid 59

1. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Säuren 59

a) Ansätze in trockenem Aether 59
b) Ansätze in trockenem Benzol 62
c) Ansätze in wasserhaltigem Aether 63
d) Ansätze in wasserhaltigem Benzol 65

2. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in Gegenwart von organischen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff 67

Seite

3. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in Gegenwart von nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen 68

D. Studium der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzung zwischen o-Phenylenphosphit und Phosphortrichlorid 69

1. Ansätze in Abwesenheit von Wasser 69

a) Darstellung von o-Phenylenphosphit 69
b) Ansatz in trockenem Aether 70

2. Ansätze in Gegenwart von Wasser 71

3. Ansätze in Gegenwart von Säuren 73

4. Ansätze in Gegenwart von organischen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff 74

5. Ansatz in Gegenwart von m-Dinitrobenzol 75

E. Untersuchung der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzungen des Phosphor o x y chlorids mit Brenzcatechin und mit o-Phenylenphosphat 76

1. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphor-o x y chlorid in siedenden, trockenen und wasserhaltigen Lösungsmitteln 76

a) Ansätze in Aether 76
b) Ansätze in Benzol 77

2. Umsetzung zwischen o-Phenylenphosphat und Phosphor o x y chlorid in siedendem, wasserhaltigen Benzol 78

F. Die angewandten analytischen Methoden 78

1. Bemessen des Wassers 78
2. Trocknen der Reagenzien 79

Seite

3. Polarographische Bestimmung des 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyl 81

a) Die angewandte polarographische Arbeitsmethode 81

b) Aufstellung der Eichkurven 82

c) Ueberprüfung des polarographischen Analysenverfahrens 86

4. Messung der Reduktionspotentiale des 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyls 87

V. Literaturverzeichnis 89

Verzeichnis der Abbildungen.

Abb. 1 : Ausbeuten an Esterchloriden (I, bzw. IV, bzw.VIII) in % d.Th. bei der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen und Phosphortrichlorid in Abhängigkeit vom Wasserzusatz in Mol. (Kurven). 6

Abb. 2 : Ausbeuten an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (% d.Th.) bei der o-Phenylenphosphit-Phosphortrichlorid -Reaktion in Abhängigkeit vom Wasserzusatz (Kurven) 14

Abb. 3 : Filtrierapparatur 24

Abb. 4 : Hydrolysierapparatur 46

Abb. 5 : Hochvakuum-Apparatur 54

Abb. 6 : Trocknungs-Apparatur für Stickstoff 56

Abb. 7 : Filtration aus dem Reaktionsgefäß 57

Abb. 8 : Umsetzungsgefäß 60

Abb. 9 : Destillation aus dem Umsetzungsgefäß 61

Abb. 10: Polarographische Eichaufnahmen 83

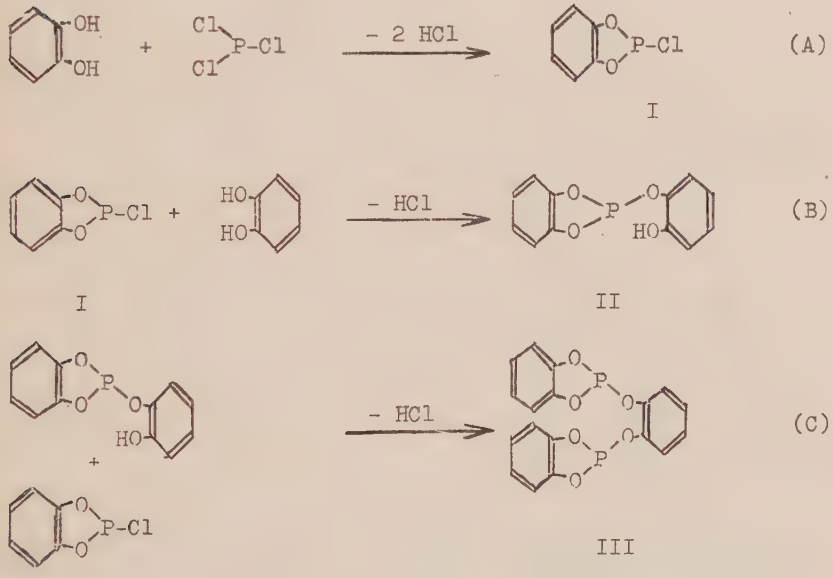
Abb. 11: Beispiele von Polarogrammen 85

Abb. 12: Polarographische Eichkurven 86

Abb. 13: Polarogramm zur Messung der Reduktionspotentiale 87

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.

Die Reaktion zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid führt nach Versuchen von W. KNAUER (Lit. 25) zu Brenzcatechylphosphormonochlorid (I) und o-Phenylenphosphit (III). Wie L. ANSCHÜTZ und Mitarbeiter (Lit. 4) gezeigt haben, bildet sich hierbei als Zwischenprodukt das o-Phenylen-o-oxyphenyl-phosphit (II). Die Reaktion verläuft in drei Stufen[1]:



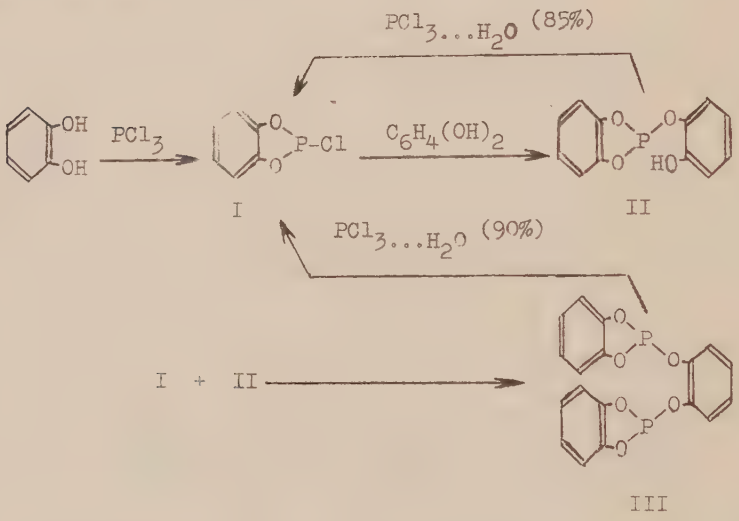
Bei Anwendung äquimolekularer Mengen von Brenzcatechin und Phosphortrichlorid erhält man nach L. ANSCHÜTZ (Lit. 4) etwa 5 % von I, 25 % von II und 50 % von III. Wird Phosphortrichlorid gegenüber Brenzcatechin in sesquimolekularer Menge angewandt, so entstehen nach L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern (Lit. 7) etwa

---

1) In der vorliegenden Arbeit werden Verbindungen vom Typus I als "Esterchloride", solche vom Typus II als "o-Oxyester" und solche vom Typus III als "neutrale Ester" bezeichnet.

5 % von I, 85% von II und nur untergeordnete Mengen von III (Lit. 7). Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß geringe Mengen von Wasser die Ausbeute an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) auf über 90% erhöhen.

Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung durch den gleichen Arbeitskreis (Lit. 8) führte zu der Erkenntnis, daß die Umstellung der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion auf einer Aktivierung des Phosphortrichlorids durch Wasser beruht. Der ganze Vorgang läßt sich hiernach durch folgendes Schema[2] wiedergeben:



III

Auf Anregung von Herrn Professor Anschütz widmete ich mich der Frage, ob sich die am Brenzcatechin gesammelten Erfahrungen auf das Homobrenzcatechin (3,4-Dioxytoluol) und das o-Biphenol (2.2'-Dioxybiphenyl) übertragen lassen. Grundsätzlich trifft dies zu. Es handelt sich also bei den am Brenzcatechin gemachten Beobachtungen um eine verallgemeinerungsfähige Erscheinung, deren letzte Ursachen noch nicht völlig geklärt sind.

---

2) Vergleiche Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 443 (1944).

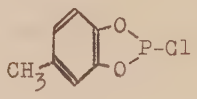
Wie L. ANSCHÜTZ und K. SCHNEIDER (Lit. 9) festgestellt haben, können aliphatische Alkohole die Rolle des Wassers bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion nur in weitgehend abgeschwächter Weise übernehmen. Zur Aufklärung der Ursachen des beobachteten Effektes schien es daher wünschenswert, noch weitere Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen daraufhin zu prüfen, in wieweit sie die katalytische Wirksamkeit des Wassers auszuüben vermögen. Schließlich wurde dann das Phosphortrichlorid durch Phosphor o x y chlorid ersetzt, um über die Bedeutung der Wertigkeitsstufe des Phosphors für den "Wassereffekt" Aufschluß zu erhalten.

II. THEORETISCHER TEIL.

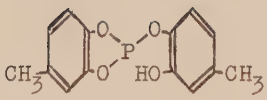
A. Untersuchung des Wassereffektes bei der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen und Phosphortrichlorid.

1. Homobrenzcatechin als phenolische Komponente.

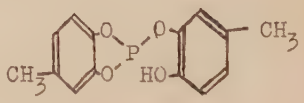
Homobrenzcatechin (3,4-Dioxytoluol) reagiert mit der sesquimolekularen Menge Phosphortrichlorid in siedendem Aether bei Ausschluß von Wasser unter Bildung von 25 % Esterchlorid(IV) und 68% o-Oxyester (V oder VI; die erhaltene Verbindung schmilzt scharf bei 122°C und ist daher n i c h t als ein Gemisch von V und VI anzusehen). Die Entstehung des neutralen Esters (VII) konnte nicht nachgewiesen werden.



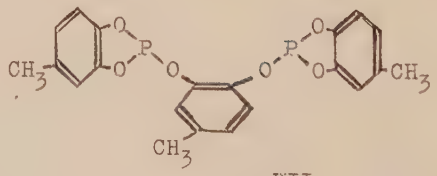
IV



V



VI

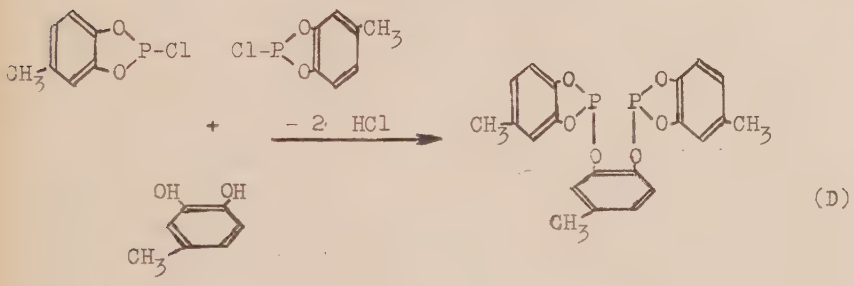


VII

Bei Zusatz zunehmender Mengen von Wasser trat das Esterchlorid (IV) immer mehr in Erscheinung (bis zu 95 %), während die Ausbeute an o-Oxyester (V, bzw. VI) immer mehr abnahm und schließlich bis auf Null zurückging. Für den Verlauf der Reaktion

und den Einfluß des Wassers auf diese ist es also nicht von grundsätzlicher Bedeutung, wenn an Stelle des Brenzcatechins das Homobrenzcatechin tritt (vergleiche die Kurven I und IV in der Abbildung 1).

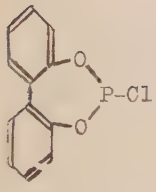
Um den bei der Reaktion nicht gefaßten neutralen Ester (VII) kennenzulernen, wurde er durch Umsetzung der berechneten Mengen von Esterchlorid (IV) und Homobrenzcatechin dargestellt:



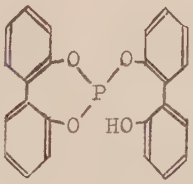
VII

2. 2,2'-Dioxybiphenyl als phenolische Komponente.

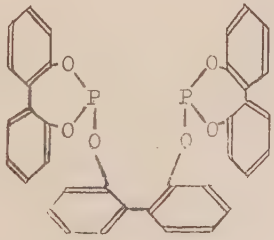
Das o-Biphenol (2,2'-Dioxybiphenyl) reagiert mit Phosphortrichlorid in siedenden Lösungsmitteln (Aether, Benzol, Toluol) bei Ausschluß von Wasser unter Bildung von 2,2'-Biphenylenphosphorigsäure-chlorid (VIII) und von 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl (2')-phosphit (IX). Der neutrale Ester(X) wurde bei der Reaktion nicht gefaßt. Seine Herstellung gelang aber durch Zusammenbacken von 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid(VIII) und 2,2'-Dioxybiphenyl.



VIII



IX



X

Die Ausbeuten an Esterchlorid (VIII) und o-Oxyester (IX) hängen sehr stark von dem verwendeten Lösungsmittel (Aether, Benzol oder Toluol) und von der Art der Aufarbeitung der Ansätze ab (Vakuumdestillation oder fraktionierte Kristallisation).

Bei Wiederholung der Reaktion in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser trat im Gegensatz zu den beim Brenzcatechin und Homobrenzcatechin gemachten Erfahrungen nur eine mäßige Erhöhung der Ausbeute an Esterchlorid (VIII) ein.

Die katalytische Beeinflußbarkeit der Umsetzungen von Brenzcatechin, Homobrenzcatechin und o-Biphenol mit Phosphortrichlorid, die an den Ausbeuten an Esterchlorid (I, bzw. IV, bzw. VIII) gemessen werden kann, wird durch das nachstehende Kurvenbild veranschaulicht:

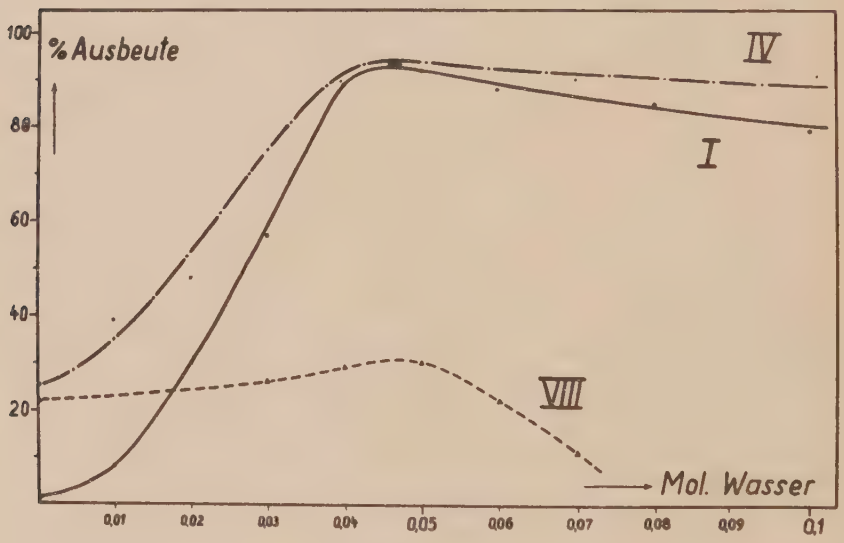


Abb. 1

Ausbeuten an Esterchloriden (I, bzw. IV, bzw. VIII) in % d.Th. bei der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen (Brenzcatechin, Homobrenzcatechin, o-Biphenol) und Phosphortrichlorid in Abhängigkeit vom Wasserzusatz (in Mol.).
I - Brenzcatechyl-phosphormonochlorid. (I);nach Tab.4,S. 22
IV : Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (IV):nach Tab.5,S.27
VIII. 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII), nach den Ausbeuten, die sich bei der Aufarbeitung durch Analyse ergeben hatten. (Vgl. Tab. 7, S.52)

Die umseitige vergleichende Tabelle erfaßt alle Reaktionsprodukte, die sich in trockenen und feuchten Ansätzen mit optimalen Wassermengen bilden[3]. Aus ihr ergibt sich die Aehnlichkeit im Verhalten des Brenzcatechins und des Homobrenzcatechins und die Sonderstellung, die dem o-Biphenol im Vergleich mit den anderen vorgenannten Phenolen zukommt.

Bei der Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion ist offenbar die Reaktionstemperatur maßgebend für die erhaltene Ausbeute an Esterchlorid (VIII), wie die in den verschieden hoch siedenden Lösungsmitteln ausgeführten Versuche zeigen (Tabelle 1). Diese Erscheinung wurde grundsätzlich auch für die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid von A.I.ARBUSOW und F.G. WALITOWA (Lit.12) beobachtet. Die Autoren erhielten aus einem trockenen Ansatz im Druckrohr bei 175-180°C eine Ausbeute von 90 % d.Th. an Esterchlorid (I). Vor Erreichen dieser Temperaturschwelle wirkt sich bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion die Reaktionstemperatur nicht aus; es werden bei Ausführung der Umsetzung in siedendem Aether wie in siedendem Benzol bei gleichem Wassergehalt etwa gleiche Ausbeuten Esterchlorid (I) erhalten. Für die o-Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion tritt der thermische Effekt schon bei tieferen Temperaturen hervor. Hiermit erklärt sich zum Teil die Sonderstellung, die das o-Biphenol im Vergleich zu den beiden anderen verwendeten Phenolen einnimmt, zum anderen Teil dadurch, daß beim Biphenol der Wassereffekt wesentlich kleiner ist als beim Brenzcatechin und Homobrenzcatechin.

---

3) Unter der "optimalen Wassermenge" wird die Menge zugesetzten Wassers verstanden, die jeweils die höchste Ausbeute an Esterchlorid (I, bzw. IV, bzw. VIII) erbringt. Es ist dies in der Regel die 0,05-molekulare Menge Wasser, bezogen auf das eingewogene zweiwertige Phenol.

Tabelle 1

Ergebnisse der Umsetzungen von zweiwertigen Phenolen mit Phosphortrichlorid

angewandtes Phenol verwendete Lösungsmittel	Ausbeute an Esterchlorid aus Ansätzen:		Ausbeute an o-Oxyester aus Ansätzen:	
	Trocken	mit Wasser, optimal	Trocken	mit Wasser, optimal
Brenzcatechin in Aether od. Benzol	1 % I	95 % I	85 % II	0 % II
Homobrenzcatechin in Aether	25 % IV	95 % IV	68 % V bzw. VI	0 % V bzw. VI
o-Biphenol				
in Aether, Aufarbg. durch Destillation	55 % VIII	47 % VIII	8 % IX	3 % IX
in Benzol, Aufarbg. durch Destillation	57 % VIII	51 % VIII	12 % IX	9 % IX
in Aether, Aufarbg. durch frakt. Krist.	2 % VIII	0 % VIII	34 % IX	32 % IX
in Benzol, Aufarbg. durch frakt. Krist.	22 % VIII	25 % VIII	0 % IX	0 % IX
in Benzol, Aufarbg. durch Analyse	22 % VIII	30 % VIII	1 % IX	4 % IX
in Toluol, Aufarbg. durch frakt. Krist.	38 % VIII	44 % VIII	0 % IX	0 % IX

B. Ersatz des Wassers durch andere katalytisch wirksame Verbindungen bei der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid.

1. Säuren als Katalysatoren.

L. ANSCHÜTZ und Mitarbeiter (Lit. 8) führen den Wassereffekt bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion auf eine Aktivierung des Phosphortrichlorids durch Wasser zurück. Später wurde durch den gleichen Arbeitskreis (Lit.9) eine hypothetische Verbindung $PCl_3(OH)H$ als für die katalytische Wirkung verantwortlich in Erwägung gezogen. Die zur Prüfung dieser Annahme vorgenommenen Versuche hatten aber damals diese Vorstellung nicht erhärten können.

Eine andere Deutung des Wassereffektes ergibt sich aus der Annahme, daß die bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid entstehende Phosphorigsäure den eigentlichen Katalysator darstellen könnte[4]. Dabei wäre daran zu denken, daß die Bildung des Brenzcatechyl-phosphormonochlorids (I) einer Umesterung ähnlich ist[5], die bekanntlich durch Wasserstoffionen katalysiert wird. Ob Säuren in Phosphortrichlorid

---

4) In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid und Wasser zu Phosphorigsäure nach B. BLASER (Lit. 13) zunächst in 75-prozentiger Ausbeute ein Zwischenprodukt gebildet wird, das durch große Widerstandsfähigkeit gegen Jod in saurer und bicarbonatalkalischer Lösung ausgezeichnet ist.

5) Der Vergleich der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion mit einer Umesterung ist durch die Feststellung gegeben (Lit. 8), daß sich der zunächst in großen Mengen kristallisiert ausfallende o-Oxyester (II) mit katalytisch aktiviertem Phosphortrichlorid zum Esterchlorid (I) umsetzt.

elektrolytisch dissoziieren, ist allerdings bisher nicht untersucht. Zutreffendenfalls müßte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auch Salzsäure (aus Chlorwasserstoff und Wasser) bei der Reaktion wirksam ist, die sich neben der Phosphorigsäure aus Phosphortrichlorid und Wasser bilden kann. Eine Beteiligung des Lösungsmittels (Aether oder Benzol) an dem Vorgang ist bereits früher ausgeschlossen worden (Lit.8).

Daher versuchte man, die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion bei strengstem Ausschluß von Wasser durch Zusatz von Phosphorigsäure auf die fast ausschließliche Bildung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) umzustellen. Die Versuche lieferten etwa 50 % des erwarteten Esterchlorids (I). Hierdurch war die gemachte Annahme grundsätzlich bestätigt. Daß sich bei Verwendung von Wasser als Katalysator 95 % Esterchlorid (I) bilden, ist wahrscheinlich auf die bereits erwähnte Bildung von Salzsäure zurückzuführen.

Auf Grund der geschilderten Versuchsergebnisse lag es nahe, auch andere Säuren auf ihren Einfluß auf die untersuchte Reaktion zu prüfen. Hierbei ergab sich, daß Schwefelsäure den stärksten Wassereffekt hervorruft (83 % Esterchlorid); es folgen sodann Essigsäure, Borsäure und Pikrinsäure. Eine Zusammenstellung der erhobenen Befunde findet sich in Tabelle 2, in der auch Angaben über Versuche enthalten sind, bei denen neben den angegebenen Säuren noch Wasser zugesetzt wurde. Es geschah dies, um festzustellen, wie die neben Phosphorigsäure entstehende Salzsäure sich auf den Vorgang auswirkt.

Bei den in der Tabelle 2 aufgeführten Versuchen ist in Uebereinstimmung mit früheren Erfahrungen kein Einfluß der durch Arbeiten in siedendem Benzol erhöhten Reaktionstemperatur zu beobachten (vgl. Seite 7). In den folgenden Ansätzen wurde daher ausschließlich Aether als Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 2.

Ergebnisse der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedenden trockenen und feuchten Lösungsmitteln bei Gegenwart von Säuren.

Verwendete Säure (0,05 Mol.)[6]	Lösungsmittel	Ausbeute an Esterchlorid (I)				
		Trockene Ansätze	Ansätze mit Zugaben von Wasser (in Mol.)			
			0,025 Mol.	0,05 Mol.	0,1 Mol.	0,2 Mol.
Phosphorigsäure	Aether	52 %		85 %	65 %	
	Benzol	54 %	79 %		67 %	
Borsäure	Aether	63 %	78 %	89 %		
	Benzol	63 %	82 %			
Schwefelsäure	Aether	82 %	86 %	88 %	81 %	71 %
	Benzol	83 %	87 %	88 %	80 %	62 %
Essigsäure	Aether	79 %				
	Benzol	78 %				
Pikrinsäure	Aether	49 %				
	Benzol	50 %				

2. Organische Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff als Katalysatoren.

Nach Feststellung der katalytischen Beeinflußbarkeit der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion durch Säuren war es naheliegend, zu prüfen, ob auch organische Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff wie Malonester, Acetessigester und

6) Diese Menge ist der optimalen Wassermenge äquivalent.

Fluoren einen Wassereffekt hervorzubringen vermögen. Die in dieser Richtung zielenden Versuche zeigten eine deutliche Wirkung von Malonester und Acetessigester (Bildung von 12%, bzw. 11 % Esterchlorid I), während Fluoren ohne Einfluß auf die Reaktion zu sein scheint (Bildung von 2 % Esterchlorid).

3. Nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe als Katalysatoren.

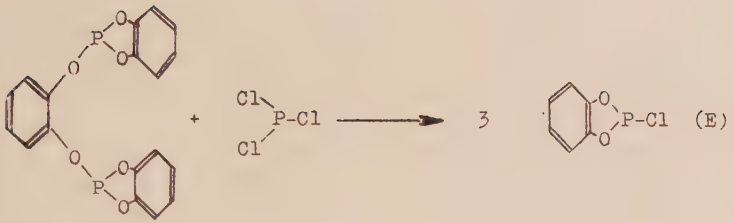
In neuerer Zeit erschienene Veröffentlichungen von G. BRIEGLEB und G. ANGERER (Lit. 14, 15), sowie von H. BROCKMANN und E. MEYER (Lit. 16,17) ließen es möglich erscheinen, daß auch nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe einen Wassereffekt hervorbringen können. Es hat sich gezeigt, daß m-Dinitrobenzol und o-Nitrotoluol einen starken Einfluß auf die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion haben. Es wurden erhalten:

mit m-Dinitrobenzol 44 % d.Th. an Esterchlorid (I),
mit o-Nitrotoluol 26 % d.Th. an Esterchlorid (I).

C. Studium der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzung zwischen o-Phenylenphosphit und Phosphortrichlorid.

1. Wasser als Katalysator.

Wie bereits hervorgehoben, dürfte der Wassereffekt bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion zum Teil auf die bei der Umsetzung auftretende Salzsäure zurückzuführen sein. Um diese Komplikation tunlichst auszuschalten, wurde die bereits von L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER und ANNA OHNHEISER (Lit. 8) bearbeitete Umsetzung zwischen o-Phenylenphosphit (III) und Phosphortrichlorid näher untersucht, bei der sich im Gegensatz zu ersterer Reaktion kein gasförmiger Chlorwasserstoff abspaltet (siehe Gleichung E, S. 13).



III I

Bei der Verwendung von Wasser als Katalysator kann sich bei dieser Reaktion nur wenig Salzsäure bilden, während bei der Benutzung anderer Katalysatoren Salzsäure (aus Chlorwasserstoff und Wasser) überhaupt nicht entstehen kann.

Die mit steigenden Wasserzusätzen durchgeführte Versuchsreihe unterschied sich insofern von den früheren Versuchen von L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern (Lit. 8), als o-Phenylenphosphit (III) und Phosphortrichlorid nicht im Verhältnis 1 Mol. : 4,5 Mol. sondern im Verhältnis 1 Mol. : 1,5 Mol. angewandt wurden. Bei Zusatz geringer Wassermengen steigen dann die Ausbeuten nicht so hoch wie bei den früheren Versuchen der vorgenannten Autoren, die etwa 90 % d.Th. an Esterchlorid (I) erhalten haben. Außerdem wurde gefunden, daß nach Erreichung eines niedrigeren Maximums (53 % Ausbeute an I) zwar zuerst der erwartete Ausbeuterückgang erfolgt, daß aber dann ein zweites Maximum (66 % Ausbeute an I) durchlaufen wird (Siehe Abb. 2). Vielleicht ist seine Ausbildung darauf zurückzuführen, daß bei Anwesenheit größerer Wassermengen das o-Phenylenphosphit (III) teils zu o-Phenylen-o-oxyphenyl-phosphit (II) aufgespalten wird, von dem in der Tat kleine Mengen gefaßt werden konnten. Der o-Oxyester (II) könnte dann mit Phosphortrichlorid - nach den bisherigen Erfahrungen vermutlich leichter als der neutrale Ester (III) - unter Bildung von Esterchlorid (I) reagieren.

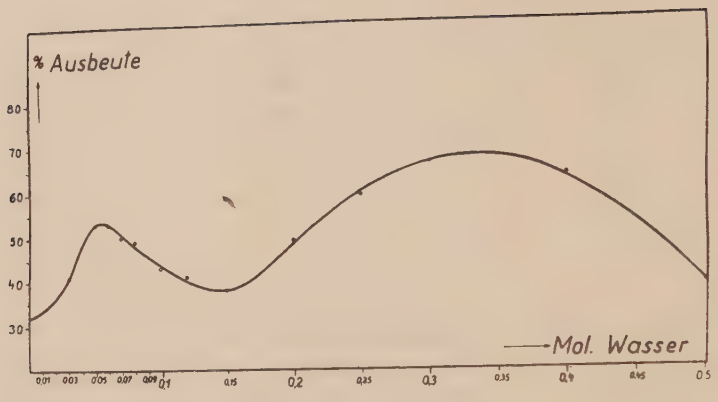


Abb. 2

Ausbeuten an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) (% d.Th.) in Abhängigkeit vom Wasserzusatz (in Mol.) bei der o-Phenylenphosphit-Phosphortrichlorid-Reaktion.

2. Andere Verbindungen als Katalysatoren.

Aehnlich wie bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion wirken auch bei der o-Phenylenphosphit-Phosphortrichlorid-Reaktion trockene Säuren, organische Substanzen mit beweglichem Wasserstoff und m-Dinitrobenzol fördernd auf die Bildung des Esterchlorids (I). Die erhaltenen Ausbeuten sind aus umseitiger Tabelle 3 ersichtlich.

Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Versuche war die Feststellung, daß Pikrinsäure, die sich in ihrer Wirkung auf die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion den anderen Säuren anschließt, im vorliegenden Falle keinen katalytischen Einfluß auszuüben vermag. Bei Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff ist der Effekt entweder nicht erwiesen (beim Fluoren) oder doch recht gering (beim Malonester und beim Acetessigester).

Tabelle 3.

Ergebnisse der o-Phenylenphosphit-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem trockenen Aether bei Gegenwart von Katalysatoren.

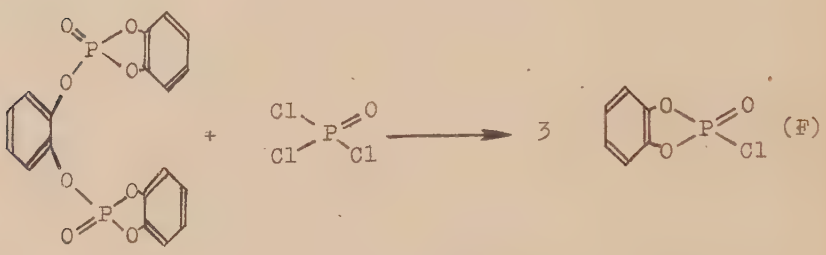
Verwendeter Katalysator	Mol.	Ausbeute an Esterchlorid(I)
Phosphorigsäure	0,1	49 % I
Borsäure	0,1	56 % I
Schwefelsäure	0,1	82 % I
Pikrinsäure	0,1	32 % I
Malonester	0,1	37 % I
Acetessigester	0,1	36 % I
Fluoren	0,1	34 % I
m-Dinitrobenzol	0,1	43 % I
ohne Katalysator	-	32 % I

D. Untersuchung der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzungen des Phosphor o x y chlorids mit Brenzcatechin und mit o-Phenylenphosphat.

Für die letzten Ursachen des Wassereffekts bei den untersuchten Reaktionen wird sich schwer eine überzeugende Erklärung geben lassen. Es erscheint jedoch möglich, daß dem einsamen Elektronenpaar des Phosphors im Phosphortrichlorid eine entscheidende Rolle beim Ablauf des katalysierten Vorganges zukommt. Falls diese Annahme zuträfe, sollte der Ersatz von Phosphortrichlorid durch Phosphor o x y chlorid zu einem Verschwinden des Wassereffekts führen.

Die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphor o x y chlorid führt nach Versuchen von W. KNAUER (Lit. 25) zu

o-Phenylenphosphat (XII). Nach L. ANSCHÜTZ und W. BROEKER (Lit. 3) entsteht das Brenzcatechyl-phosphor o x y chlorid (XI) aus dem neutralen Ester (XII) nur durch Einwirkung eines großen Ueberschusses an Phosphor o x y chlorid im Druckrohr bei 150-160°C (Gleichung F):



XII XI

Die gleichen energischen Bedingungen (160°C, Einschlußrohr) führen nach L. ANSCHÜTZ und W. BROEKER (Lit. 4) bei der analogen Reaktion von o-Phenylenphosphit (III) mit Phosphortrichlorid zu erhöhten Ausbeuten an Esterchlorid (I), doch kann schon beim Arbeiten in siedendem Aether durch Katalysatoren derselbe Effekt erreicht werden. Dagegen erwies sich die Umsetzung von Phosphor o x y chlorid mit Brenzcatechin wie auch mit o-Phenylenphosphat (XII) als völlig unzugänglich gegen katalytische Einflüsse, die zur überwiegenden Bildung des entsprechenden Esterchlorids (XI) führen könnten.

III. Z U S A M M E N F A S S U N G .

1. Im Anschluß an frühere Untersuchungen von L. ANSCHÜTZ über die Umstellung der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion durch geringe Wassermengen zu Gunsten der Bildung des Esterchlorids $C_6H_4(1,2)O_2PCl$ wurde geprüft, ob der gleiche Effekt ("Wassereffekt") auch bei den anderen zweiwertigen Phenolen auftritt. Hierbei ergab sich eine weitgehende Analogie beim 3,4-Dioxytoluol, während beim 2,2'-Dioxybiphenyl nur ein schwacher Einfluß von Wasser nachzuweisen war.

2. Es wurde festgestellt, daß der von L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern als katalytisch erwiesene Wassereffekt (den diese Autoren in weitgehend abgeschwächtem Maße auch bei aliphatischen Alkoholen gefunden haben) beim Ersatz des Wassers durch Säuren stark hervortritt. Dies gilt unter anderem für die Phosphorigsäure. Es hat sich aber gezeigt, daß der Wassereffekt nicht allein auf der Umsetzung des Wassers mit Phosphortrichlorid zu Phosphorigsäure beruhen kann, sondern daß auch bei der Reaktion entstehende Salzsäure (aus Chlorwasserstoff und Wasser) an dem Wassereffekt beteiligt ist.

3. Der Wassereffekt wird auch durch Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff wie Malonester und Acetessigester hervorgerufen; die an Fluoren beobachtete Wirkung lag allerdings innerhalb der anzunehmenden Fehlergrenzen.

4. Der Wassereffekt wurde auch bei nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wie m-Dinitrobenzol und o-Nitrotoluol beobachtet.

5. Der bereits von L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern festgestellte Wassereffekt bei der Umsetzung von o-Phenylenphosphit mit Phosphortrichlorid wurde näher untersucht. Dabei ergab sich, daß die Verhältnisse bei dieser Reaktion verwickelter liegen als bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin. Von den Katalysatoren, welche die Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid beeinflussen, zeigten nur einige wie Phosphorigsäure, Borsäure, Schwefelsäure und m-Dinitrobenzol eine stärkere Wirkung auf die Reaktion zwischen o-Phenylenphosphit und Phosphortrichlorid; als völlig unwirksam erwies sich die Pikrinsäure.

6. Abschließend wurde die katalytische Beeinflußbarkeit der Umsetzungen des Phosphor o x y chlorids mit Brenzcatechin und mit o-Phenylenphosphat geprüft. Hierbei ergab sich, daß der Wassereffekt bei diesen Reaktionen nicht auftritt.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Untersuchung des Wassereffektes bei der Umsetzung zwischen zweiwertigen Phenolen und Phosphortrichlorid.

1. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem, trockenen und wasserhaltigen Aether.

Die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem Aether ist von L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern (Lit. 8) bei Abwesenheit und Gegenwart von Wasser eingehend untersucht worden. In zwei Ansätzen, die in der später beschriebenen Hochvakuum-Apparatur (Abb. 5) durchgeführt wurden, prüfte man in trockenem und in wasserhaltigem Medium diese Ergebnisse nach. Die Ausbeuten an Esterchlorid (I) blieben dabei nur ein wenig hinter den Angaben der früheren Autoren zurück (siehe Tabelle 4).

2. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in siedendem, trockenen und wasserhaltigen Benzol.

Diese Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, wie sich die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute an Esterchlorid (I) auswirken würde. Es zeigten sich dabei keine wesentlichen Abweichungen von den aus ätherischen Ansätzen erhaltenen Ausbeuten. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt:

a) Ansätze in trockenem Benzol.

11,0 g Brenzcatechin wurden in einen Kolben eingewogen, den man zur Entfernung des Adsorptionswassers zuvor 1 Stunde

auf 200° C erwärmt hatte und unter Luftabschluß erkalten ließ[7)8)]. Die Einwaage wurde 16 Stunden über Phosphorpentoxyd im Vakuum nachgetrocknet und mit 20 cm^3 trockenem Benzol aus einer sorgfältig getrockneten Schliffpipette versetzt. Im Laufe von 20 Minuten ließ man aus einem Tropftrichter die sesquimolekulare Menge Phosphortrichlorid (20,6 g) zulaufen, die frisch dort hineindestilliert worden war. Nach 5-stündigem Sieden (Bad 95-100°C) und 16-stündigem Stehen wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhnlichem Druck vertrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei durch die Kapillare trockener Stickstoff geleitet wurde. Bei Kp_{11} 81°C gingen 0,21 g Brenzcatechylphosphormonochlorid (I) über, entsprechend einer Ausbeute von 1 % d.Th.

Dieser Ansatz wurde später mehrmals wiederholt, da er als Testversuch für die Beurteilung der Trockenheit des verwendeten Brenzcatechins und des Lösungsmittels, sowie der benutzten Apparatur diente.

b) Ansätze in wasserhaltigem Benzol.

Wie beim trockenen Ansatz beschrieben, wurden 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) in 25 cm^3 Benzol gelöst, das man mit 0,0181 g Wasser (0,01 Mol.) versetzte. Während das Heizbad langsam auf 60-70° C erwärmt wurde, ließ man 20,6 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (1.5 Mol.) so rasch eintropfen, daß die hierdurch hervorgerufene Chlorwasserstoff-

---

7) Das Brenzcatechin war von der Firma Th. Schuchardt, München, bezogen und zeigte nach dem Umkristallisieren aus durch Destillation mit Benzol entwässertem Alkohol und dann aus trockenem Benzol mit nachfolgender mehrwöchiger Trocknung über Phosphorpentoxyd den richtigen Schmelzpunkt (104°C).

8) Ueber die Adsorption von Wasser an Glas vergleiche die zusammenfassende Darstellung von R.I. RAZOUK und A.S. SALEM (Lit. 27).

Entwicklung nicht zu große Ausmaße annahm[9]. Nach beendigtem Zutropfen wurden die Ansätze 5 Stunden zum Sieden erhitzt (Bad 95-100° C), 15 Stunden stehengelassen und das Esterchlorid (I) nach dem Vertreiben des Lösungsmittels und des überschüssigen Phosphortrichlorids durch Destillation gewonnen. Ausbeute: 1,39 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I), entsprechend 8 % d.Th.

Für 7 weitere Ansätze mit je 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) verwendete man 25 cm³ Benzol als Lösungsmittel mit schrittweise gesteigerten Wasserzusätzen. Nach gleicher Behandlung und Aufarbeitung wie oben erhielt man die in der Tabelle 4 zusammengefaßten Ausbeuten an Esterchlorid (I). Sie sind dort (vergleiche die Kolumnen 4 und 7) den früher beim Arbeiten in siedendem Aether von L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern (Lit. 8) erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt (Siehe auch Kurve I, Abb. 1, Seite 6).

---

9) Bei weniger schneller Zugabe oder beim Eintropfen in die siedende Mischung reagierte Phosphortrichlorid mit darüber befindlichem Wasserdampf zu gelborangefarbigen Verbindungen, die an den Wandungen der Apparatur hängen blieben. So verlaufende Ansätze fallen aus dem Rahmen der Versuchsreihe und lassen sich daher nicht auswerten. Der Fehler wird durch Verwendung größerer Mengen des Lösungsmittels vermieden.

Tabelle 4

Ergebnisse der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedenden Lösungsmitteln.

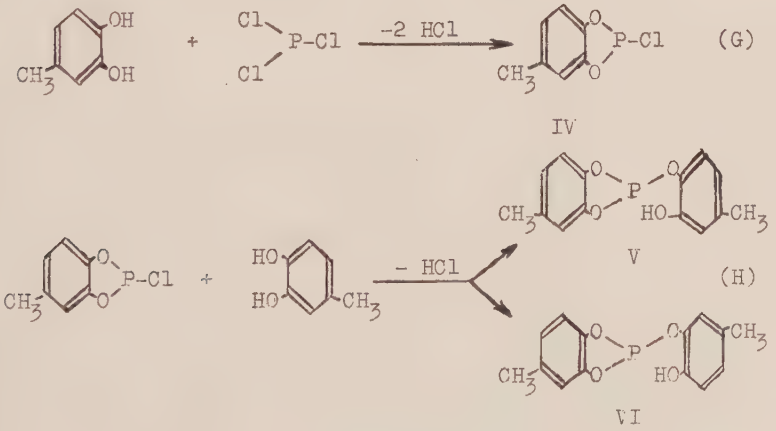
Wasserzusätze		Ausbeute an Esterchlorid(I) bei Ansatz in				
		Benzol		Aether		Aether[10]
Mol.	g	g	%	g	%	%
1	2	3	4	5	6	7
0,00	-	0,21	1 %	0,20	1 %	5 %
0,01	0,0181	1,39	8 %	1,79	10 %	14 %
0,02	0,0364	5,30	30 %	-	-	20 %
0,03	0,0538	9,88	57 %	-	-	66 %
0,04	0,0720	15,55	89 %	-	-	89 %
0,05	0,0897	15,87	91 %	-	-	94 %
0,06	0,1080	15,28	88 %	-	-	-
0,08	0,1438	14,74	85 %	-	-	-
0,10	0,1800	13,58	78 %	-	-	88 %
0,15	-	-	-	-	-	79 %

10) Angaben nach Versuchen von L. ANSCHÜTZ und Mitarbeitern (Lit. 8), die mit der doppelten Menge Brenzcatechin (22 g) gearbeitet hatten.

3. Umsetzung zwischen Homobrenzcatechin und Phosphortrichlorid bei A b w e s e n h e i t von Wasser.

a) Darstellung des o-Oxyesters (V, bzw. VI) neben Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (IV).

Bei der Umsetzung von Homobrenzcatechin (3,4-Dioxytoluol) mit Phosphortrichlorid in absolutem Aether erhielten L.ANSCHÜTZ und F. WENGER (Lit. 5) 50% d.Th. an Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (IV). Ein eigener Versuch mit trockenem Homobrenzcatechin ergab einen niedrigeren Wert für das Esterchlorid (IV), während im Gegensatz zu den Angaben der genannten Autoren der o-Oxyester (V, bzw. VI) gefaßt werden konnte[11]. Die Reaktion verläuft ähnlich wie die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion, nur konnte hier die Entstehung des neutralen Esters nicht nachgewiesen werden:



---

11) Die Abweichungen von den Ergebnissen von L.ANSCHÜTZ und F. WENGER (Lit. 5) sind darauf zurückzuführen, daß deren Versuche zu einer Zeit entstanden sind, in der die entscheidende Bedeutung kleiner Mengen von Wasser auf die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion noch unbekannt war und daher die extreme Fernhaltung von Feuchtigkeit unterblieb.

12,41 g Homobrenzcatechin[12] wurden in einen Kolben eingewogen, der durch Erhitzen auf 200° C getrocknet war. Die Einwaage wurde 24 Stunden über Phosphorpentoxyd im Vakuum nachgetrocknet und mit 20 cm^3 absolutem Aether aus einer getrockneten Schliffpipette versetzt. Die sesquimolekulare Menge Phosphortrichlorid (20,6 g), die in den Tropftrichter der Apparatur frisch hineindestilliert war, ließ man in 20 Minuten zulaufen. Es setzte alsbald eine heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung ein und die Reaktionsmasse erstarrte zu einem lockeren Kristallbrei. Nach 5-stündigem Sieden (Bad 50-55° C) und 15-stündigem Stehen filtrierte man in einer geschlossenen Apparatur (Abb. 3) von den zuvor fein zerstoßenen Kristallen des o-Oxyesters (V, bzw. VI) ab, die noch viermal mit je 10 cm^3 absolutem Aether gewaschen wurden. Das anhaftende Lösungsmittel wurde dadurch entfernt, daß man reinen Stickstoff durch die Apparatur saugte. Ausbeute: 9,34 g o-Oxyester (V, bzw. VI), entsprechend 68 % d.Th.

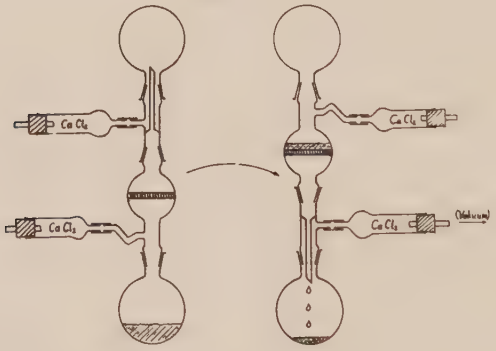


Abb. 3
Filtrierapparatur.

---

12) Das Homobrenzcatechin stellte in dankenswerter Weise die Firma Riedel de Haën, Werk Hamburg-Billbrook (Direktor: Dr. H. Puttfarken), zur Verfügung. Die Substanz zeigte nach der Destillation im Vakuum, dreimaligem Umkristallisieren aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch (2:1) und mehrwöchigem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum den richtigen Schmelzpunkt (65° C).

Der Waschäther wurde mit dem Filtrat vereinigt, das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhnlichem Druck vertrieben und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Bei Kp_{13} 108° C gingen 4,80 g Esterchlorid (IV) über, entsprechend 25 % d.Th. Eine kleine Menge rot und schwarz gefärbter Zersetzungsprodukte blieb als Destillationsrückstand zurück. Das erwartete 3,4-Toluylenphosphit (VII) ging auch bei einer Steigerung der Badtemperatur bis auf 380°C nicht über.

Der o-Oxyester[13] bildet feine Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 122°C. Die Substanz siedet unter 0,01 mm Druck bei 125 - 127°C (Bad 140-148°C) unzersetzt und ist äußerst wasserempfindlich. Eine kleine Probe zerfließt an der Luft fast augenblicklich, wobei durch Hydrolyse Homobrenzcatechin und Phosphorigsäure gebildet werden. Die Verbindung löst sich in Benzol, Toluol und Xylol; in Äther ist sie praktisch unlöslich.

Analyse[14]:

$C_{14}H_{13}O_4P$ (276,2)	Ber:	C 60,87 %	H 4,75 %	P 11,22 %
	Gef:	60,43	5,25	11,02

4,562 mg Sbst: 10,10 mg CO_2, 2,14 mg H_2O

7,410 mg Sbst: 56,13 mg Ammonium-Phosphor-Molybdat (Umrechnungsfaktor 0,01 452).

---

13) 3,4-Toluylen-3-oxytoluyl-4-phosphit (V) oder 3,4 Toluylen-4-oxytoluyl-3-phosphit (VI); vgl. Seite 4.

14) Ausgeführt von Dr. O. PFUNDT, Göttingen, der eine zur Bestimmung dieser Substanzen geeignete Methode entwickelte. Es handelt sich nach den Angaben des Analytikers um äusserst schwer verbrennliche Verbindungen. Die Ester der phosphorigen Säure bilden nämlich bei der Verbrennung Phosphorkohlen oder lassen leichtflüchtige Phosphorverbindungen sublimieren, wodurch die Auswaagen sehr erheblich beeinträchtigt werden. Der zu hohe Wert für H ist auf die große Wasserempfindlichkeit der Substanz zurückzuführen.

b) Darstellung von 3,4-Toluylenphosphit (VII).

Das 3,4-Toluylenphosphit (VII) wurde nach dem Reaktionsschema (I) von Seite 5 aus 14,84 g Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (IV) und 4,87 g Homobrenzcatechin durch zweistündiges Sieden in trockenem Xylol dargestellt. Nach 2 Tagen Stehen filtrierte man von den abgeschiedenen Kristallen des o-Oxyesters (V, bzw. VI) ab, die 4,51 g wogen, entsprechend 41 % d.Th. Aus dem Filtrat destillierte man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe das Xylol ab. Im Hochvakuum wurden unter 0,01 mm Druck bei 198-205° C (Bad 225-230° C) 8,3 g 3,4-Toluylenphosphit (VII) übergetrieben, entsprechend 49 % der theoretisch möglichen Menge. Der Ester ist eine zähflüssige Substanz von sehr hoher Wasserempfindlichkeit. Er ist leicht löslich in Benzol und Xylol, schwer löslich in Aether.

Analyse[14]:

$C_{21}H_{18}O_6P_2$ (428,3) Ber: C 58,89 % H 4,24 % P 14,47 %
Gef: 59,10 4,53 14,61

4,220 mg Sbst: 9,14 mg CO_2, 1,71 mg H_2O
6,890 mg Sbst: 69,38 mg Ammonium-Phosphor-Molybdat
(Umrechnungsfaktor 0,01452).

4. Umsetzung zwischen Homobrenzcatechin und Phosphortrichlorid bei G e g e n w a r t von Wasser.

In 10 Versuchen setzte man Homobrenzcatechin (3,4-Dioxytoluol) mit der sesquimolekularen Menge frisch destillierten Phosphortrichlorids in siedendem Aether mit schrittweise gesteigerten Wasserzusätzen um. Da dieses Phenol sehr hygroskopisch ist, wurde ohne vorherige Wägung die etwa benötigte Menge in den durch Erhitzen auf 200° C getrockneten Reaktionskolben übergeführt. Hierauf trocknete man 24 Stunden über Phosphorpentoxyd im Vakuum nach und wog sodann das Homobrenzcatechin genau aus. In einem englumigen Röhrchen wurde das Wasser einge-

wogen und mit diesem in den Reaktionskolben geworfen. Man versetzte den Ansatz mit Hilfe einer getrockneten Schliffpipette mit 20 bis 30 cm^3 absolutem Aether, ließ in 20 Minuten die berechnete Menge Phosphortrichlorid eintropfen, erwärmte 5 Stunden zum Sieden und ließ 16 Stunden stehen.

Tabelle 5

Ergebnisse der Homobrenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem, wasserhaltigen Aether.

IV = Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid
V = 3,4-Toluylen-3-oxytoluyl-4-phosphit
VI = 3,4-Toluylen-4-oxytoluyl-3-phosphit

Wasserzusätze		Einwaage Homobrenzc.	Ausbeute an Esterchlorid (IV)		Ausbeute an o-Oxyester (V bzw. VI)	
1	2	3	4	5	6	7
Mol.	g	g	g	%	g	%
0,00	-	12,41	4,80	25%	9,34	68%
0,01	0,018	12,40	7,39	39%	7,50	54%
0,02	0,036	12,35	8,89	48%	3,93	29%
0,03	0,095	24,09	27,25	75%		
0,04	0,148	24,99	33,83	89%		
0,05	0,090	12,68	17,43	91%		
0,06	0,110	12,50	17,98	95%		
0,07	0,133	13,25	18,03	90%		
0,14	0,268	13,13	17,78	89%		
0,25	0,451	12,56	13,67	72%		
0,60	1,113	12,62	7,02	37%		

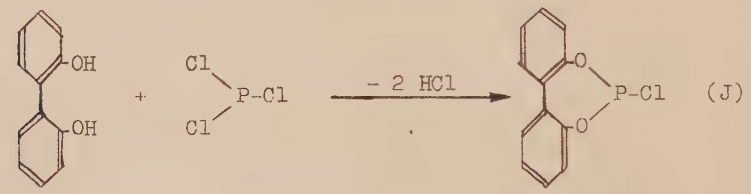
Durch Aufarbeitung nach den auf Seite 25, bzw. 24 beschriebenen Verfahren wurden in Abhängigkeit von den verschiedenen Einwaagen die in der Tabelle 5 aufgeführten Ergebnisse erzielt.

5. Vorversuche über die Umsetzung zwischen 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid.

Um die Verbindungen kennenzulernen, mit deren Bildung bei den geplanten Reihenuntersuchungen zu rechnen war, wurden folgende Versuche angestellt:

a) Darstellung von 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII).

Als erstes Produkt der Umsetzung zwischen o-Biphenol (2,2'-Dioxybiphenyl) und Phosphortrichlorid wird das 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) erhalten (vergleiche hierzu Seite 44), das den Esterchloriden I und IV entspricht:



(J)

VIII

Für die Darstellung des Esterchlorids (VIII) hat sich folgendes Verfahren als geeignet erwiesen:

Zu einer Suspension von 45,7 g 2,2'-Dioxybiphenyl[15] in 45 cm^3 Benzol ließ man 48 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid in 70 Minuten eintropfen. Bald nach Beginn des Zutropfens setzte eine lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Nachdem das gesamte Phosphortrichlorid hinzugegeben war, wurde der Ansatz noch 5 Stunden zum Sieden erhitzt und weitere 14 Stunden stehengelassen. Hierauf verjagte man das

---

15) Das 2,2'-Dioxybiphenyl wurde von der "Gesellschaft für Teerverwertung", Duisburg-Meiderich, bezogen und zeigte nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd den richtigen Schmelzpunkt (109° C).

Benzol und das überschüssige Phosphortrichlorid und unterwarf den hinterbliebenen Rückstand der Vakuumdestillation, wobei durch die Kapillare Stickstoff eingeleitet wurde. Das entstandene Esterchlorid (VIII) ging unter 12 mm Druck bei 195° C über. Es bildet eine hochviskose, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ausbeute: 35,0 g, entsprechend 57 % d.Th. Nach 16 Tagen war die Substanz in kristallisierten Zustand übergegangen. Sie schmolz bei 63° C. Die Analyse[16] lieferte folgende Werte:

$C_{12}H_8O_2ClP$ (250,6)

Ber :	C	57,50 %	H	3,22 %	Cl	14,15 %	P	12,36 %
Gef :		56,92		3,91		14,13		12,44

4,951 mg Sbst: 10,330 mg CO_2 1,730 mg H_2O

0,4077 g Sbst: 0,2327 g AgCl 0,1824 g $Mg_2P_2O_7$.

Die reine Verbindung hat einen schwachen Geruch; sie löst sich leicht in Benzol, schwer in Cyclohexan und Aether. Schon an feuchter Luft wird sie leicht hydrolytisch gespalten.

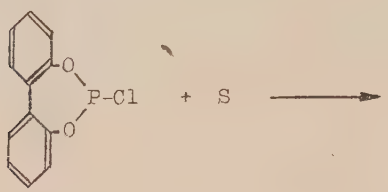
b) Darstellung von 2,2'-Biphenylen-thiophosphorsäure-chlorid (XIII).

Die Analyse des Esterchlorids (VIII) weicht mit ihren Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten über die üblichen Fehlergrenzen hinaus ab, da die Substanz außerordentlich schwer zu verbrennen ist (vergleiche hierzu Fußnote 14, Seite 25). Zur weiteren Charakterisierung wurde aus ihr durch Anlagerung von Schwefel das 2,2'-Biphenylen-thiophosphorsäure-chlorid(XIII)

---

16) Ausgeführt in dem von Dr. A. Schoeller geleiteten mikroanalytischen Laboratorium, Kronach/Obfr.

dargestellt[17]. Wie in ähnlichen früheren Fällen (Lit. 5, 6, 8) gelangte man so zu einer gut kristallisierenden, scharf schmelzenden und nur wenig wasserempfindlichen Substanz:



(K)

VIII XIII

19,0 g 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) und die äquimolekulare Menge Schwefel (2,5 g) erhitzte man langsam auf 190° C (Badtemperatur). Die Temperatur wurde 10 Minuten lang beibehalten und stieg dann plötzlich auf 230° C an (Thermometer in der Schmelze). Das Reaktionsprodukt erstarrte zu einem braunen Glase. Nach dem Aufnehmen und Erhitzen in einem Benzol-Petroläther-Gemisch (2 : 1) trat Kristallisation ein. Es wurden 15 g 2,2'-Biphenylen-thiophosphorsäure-chlorid (XIII) erhalten, entsprechend 70% d.Th. Die Substanz schmilzt bei 107° C.

Analyse[16]:

$C_{12}H_8O_2S\,Cl\,P$ (282,7)

Ber:	C	50,99 %	H	2,85 %	S	11,35 %	Cl	12,54 %	P 10,97 %
Gef:		51,32		3,22		11,34		12,55	11,03

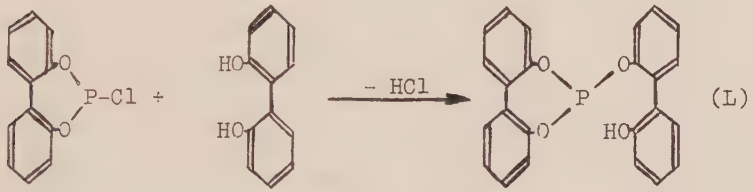
5,184 mg Sbst: 9,750 mg CO_2 1,49 mg H_2O
14,064 mg Sbst: 11,610 mg $BaSO_4$
13,950 mg Sbst: 7,08 mg AgCl
0,2584 g Sbst: 0,1024 g $Mg_2P_2O_7$

---

17 Die Schwefelung wurde von Herrn cand.rer.nat. W. MEIER vorgenommen (Zulassungsarbeit zum Staatsexamen für das Höhere Lehramt, Würzburg, 1954).

c) Darstellung von 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX).

Bei der Umsetzung von 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäurechlorid (VIII) mit 2,2'-Dioxybiphenyl wird nach Gleichung (L) das 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) erhalten, das den o-Oxyestern II und V, bzw. VI analog ist. Später wurde der o-Oxyester (IX) auch unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung zwischen o-Biphenol und Phosphortrichlorid aufgefunden.



VIII IX

8,3 g kristallisiertes 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäurechlorid (VIII) und 6,2 g 2,2'-Dioxybiphenyl, gelöst in 5 cm^3 trockenem Benzol, ließ man aufeinander einwirken. Die langsam beginnende Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde bei gelindem Erwärmen stürmisch und war nach vierstündigem Erhitzen (bis zu einer Badtemperatur von 100° C) beendet. Nach dem Abtreiben des Benzols wurde das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation gewonnen. Bei Kp_{16} 202° C gingen 0,6 g nicht umgesetztes Esterchlorid (VIII) über, bei $Kp_{1,8}$ 243-248° C 7,0 g 2,2'- Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX), entsprechend 53 % d.Th.

Der o-Oxyester (IX) bildet eine hochviskose, farblose Flüssigkeit, die zu einem harten, spröden Glas erstarrt. Dieses wurde pulverisiert, in Benzol gelöst und Cyclohexan bis zur Trübung zugesetzt. Nach 8 Wochen war die Substanz kristallisiert. Wie später festgestellt wurde, kann das Pulver auch durch mehrstündiges Kochen mit absolutem Aether

in kristallisierten Zustand gebracht werden. Der Schmelzpunkt der reinen, kristallisierten Substanz beträgt 155° C.

Analyse[14]:

$C_{24}H_{17}O_4P$ (400,4) Ber: C 71,99 % H 4,28 % P 7,73 %
Gef: 71,96 4,27 7,41

3,595 mg Sbst: 9,48 mg CO_2 1,37 mg H_2O
20,191 mg Sbst: 102,950 mg Ammonium-Phosphor Molybdat
(Umrechnungsfaktor 0,01 452)

Molekulargewichtsbestimmung[18]:

$C_{24}H_{17}O_4P$ Ber: M 400
Gef: M 455

35,3 mg Sbst: in 4 cm^3 Benzol: Δ = 0,054° C (K = 2600)

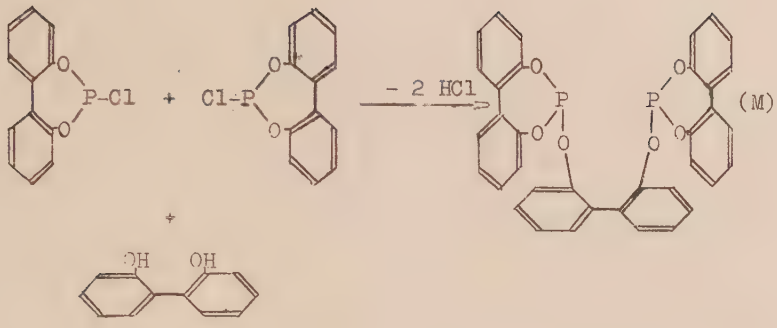
Die Substanz ist in kristallisierter Form so hygroskopisch, daß sie sogar über nicht ganz trockenem Calciumchlorid im Vakuumexsikkator hydrolytisch zu 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphorigsäure gespalten wird. Die Kristalle sind von bemerkenswerter Härte; sie lösen sich mäßig leicht in Benzol, schwer in Cyclohexan und Aether.

d) Darstellung von 2,2'-Biphenylenphosphit (X).

Das bei der Umsetzung von o-Biphenol mit Phosphortrichlorid nicht entstehende 2,2'-Biphenylenphosphit (X) wurde durch Zusammenbacken von 16,4 g 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) und 6,3 g 2,2'-Dioxybiphenyl dargestellt:

---

18) Die Molekulargewichtsbestimmung führte ich nach der von A. RIECHE (Lit. 28) angegebenen Mikromethode aus.



X

Die bei fortschreitender Chlorwasserstoff-Entwicklung immer größeren Umfang annehmende Blasenbildung konnte durch Zutropfen von 10 cm^3 Benzol hintangehalten werden. Nach siebenstündigem Erhitzen im Bade auf 110-120° C unter wiederholtem Umschütteln war die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung durch Vakuumdestillation erbrachte bei Kp_{16} 202° C 1,6 g nicht umgesetztes Esterchlorid (VIII), bei Kp_2 245° C 1,8 g o-Oxyester (IX) und bei Kp_2 267-273°C 7,2 g 2,2'-Biphenylenphosphit (X) , entsprechend 36 % d. Th. Letztere Substanz ist äußerst zähflüssig und erstarrt zu einem farblosen, sehr spröden Glas. Dieses wurde im Mörser zerkleinert, in heißem Benzol gelöst und Cyclohexan bis zur Trübung hinzugefügt. Nach 3 Monaten war die Verbindung kristallisiert. Die Kristalle wurden mit Aether gewaschen, aus Benzol umkristallisiert (animpfen !) und sodann nochmals mit Aether gewaschen. Die so gereinigte Substanz schmilzt nach zuvorgegangenem Sintern (184° C) bei 202° C. Sie löst sich in Benzol und ist in Cyclohexan und Aether praktisch unlöslich.

Analyse[14]:

$C_{36}H_{24}O_6P_2$ (614,5)	Ber:	C 70,36 %	H 3,94 %	P 10,08 %
	Gef:	68,96	3,92	9,75

5,200 mg Sbst: 13,14 mg CO_2 1,82 mg H_2O

6,97 mg Sbst: P colorimetrisch nach Eichkurve.

Molekulargewichtsbestimmung[18]:

$C_{36}H_{24}O_6P_2$ (614,5) Ber: M 614,5
Gef: M 598; 622

19,0 mg Sbst: in 4 cm^3 Benzol: $\Delta = 0{,}024^\circ$ C (K = 2600)
69,3 mg Sbst: in 4 cm^3 Benzol: $\Delta = 0{,}084^\circ$ C (K = 2600) .

6. Durch Destillation aufgearbeitete trockene und wasserhaltige Ansätze von 2,2'- Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid.

In Anlehnung an die bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion gemachten Erfahrungen arbeitete man die Ansätze von o-Biphenol und Phosphortrichlorid zunächst durch Destillation im Vakuum auf. Da die Siedetemperatur des bei der Minderdruckdestillation zuerst übergehenden Esterchlorids (VIII) bei etwa 200° C liegt, entstehen hierbei größere Mengen tieffarbiger Zersetzungsprodukte. Diese wurden bei dem Versuch, auch den weit höher siedenden o-Oxyester (IX) durch Destillation im Vakuum überzutreiben, noch erheblich vermehrt, obgleich der Druck bis auf 1,8 mm reduziert wurde (vgl.S.31). Um ein Bild über die Menge der entstandenen Reaktionsprodukte zu erhalten, war man gezwungen, den o-Oxyester (IX) aus dem ersten Destillationsrückstand durch langwierige Kristallisationsverfahren zu gewinnen.

a) Ansätze in Aether.

20 g 2,2'-Dioxybiphenyl wurden in 20 cm^3 absolutem Aether gelöst und die sesquimolekulare Menge von frisch destilliertem Phosphortrichlorid (22,4 g) in 20 Minuten zu-

tropfen gelassen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung erhitzte man 5 Stunden zum Sieden und ließ weitere 15 Stunden stehen. Sodann wurde der Aether und überschüssiges Phosphortrichlorid abgetrieben und das entstandene 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) im Vakuum abdestilliert. Es ging unter 12 mm Druck bei 195° C über (Badtemperatur 200-210° C).

Den schwarzbraunen Destillationsrückstand extrahierte man mit heißem Benzol und filtrierte in der Apparatur (Abb. 3) von ungelösten Anteilen ab. Die erkaltete Lösung wurde mit 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) angeimpft. Nach einigen Tagen fiel eine an den Wandungen des Gefäßes haftende Kristallmasse aus, von der man das Lösungsmittel abdekantierte. Die Kristalle wurden möglichst fein zerstoßen und mit je 5 cm^3 absolutem Aether dreimal gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge konnte noch eine weitere Kristallisation erhalten werden, die in gleicher Weise gereinigt wurde. Beide Kristallisationen bestanden aus dem o-Oxyester (IX) und schmolzen bei 152-153° C.

Der Versuch wurde hierauf mit wasserhaltigem Aether wiederholt; dieser enthielt in 20 cm^3 0,05 Mol. Wasser (0,097 g) auf 1 Mol. (20 g) 2,2'-Dioxybiphenyl. Bei der Aufarbeitung ergab sich ein Ausbeuterückgang sowohl an Esterchlorid (VIII) wie auch an 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX).

Es wurden erhalten:

Beim Arbeiten in trockenem Aether

14,72 g VIII (55 % d.Th.) und 1,74 g IX (8 % d.Th.)

Beim Arbeiten in wasserhaltigem Aether (0,05 Mol. Wasser)

12,64 g VIII (47 % d.Th.) und 0,71 g IX (3 % d.Th.)

b) Ansätze in Benzol.

20,0 g 2,2'-Dioxybiphenyl wurden in 30 cm^3 trockenem Benzol bis zur Lösung erwärmt und die sesquimolekulare Menge von frisch destilliertem Phosphortrichlorid (22,4 g) in 30 Minuten eintropfen gelassen. Bei zunehmender Entwicklung von Chlorwasserstoff wurde bis zu einer Badtemperatur von 100° C erhitzt und 5 Stunden im siedenden Lösungsmittel belassen. Nach 15-stündigem Stehen trieb man das Benzol und das überschüssige Phosphortrichlorid ab und destillierte aus dem hinterbliebenen Reaktionsgemisch das entstandene 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) ab. Es ging unter 12 mm Druck bei 195° C über (Badtemperatur 200-210° C).

Aus dem schwarzbraunen Destillationsrückstand wurden wie S. 35 beschrieben, 2,48 g 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenyl-yl(2')-phosphit (IX) gewonnen, entsprechend 11 % d.Th.

Hierauf wurden 6 weitere Versuche mit je 20 g o-Biphenol ausgeführt, die in je 30 cm^3 Benzol mit schrittweise erhöhten Wasserzusätzen gelöst waren. In die warme, aber nicht siedende Lösung ließ man 22,4 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid so rasch eintropfen, daß die beginnende Chlorwasserstoff-Entwicklung nicht zu große Ausmaße annahm[c]. Nach beendigtem Zutropfen wurden die Ansätze 5 Stunden zum Sieden erhitzt, 15 Stunden stehengelassen und 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) nach dem angegebenen Verfahren durch Destillation gewonnen.

Aus den schwarzbraunen Destillationsrückständen der Ansätze konnten noch etwa 10 % d.Th. an 2,2'-Biphenylen-2-oxy-biphenylyl(2')-phosphit (IX) durch Kristallisation erhalten werden.

Umseitige Zusammenstellung zeigt den Einfluß geringer Wassermengen auf die Bildung von 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII).

Tabelle 6

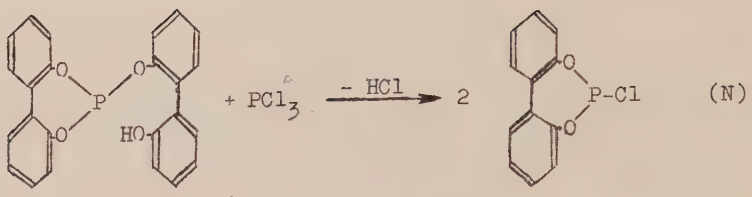
Ergebnisse der o-Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem, wasserhaltigen Benzol; Aufarbeitung durch Destillation.

(VIII = 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid)

Wasserzusätze		Ausbeute an Substanz VIII	
Mol.	g	g	% d. Th.
0,00	-	15,24	57 %
0,03	0,0594	13,76	52 %
0,05	0,0991	13,67	51 %
0,06	0,1154	12,71	47 %
0,07	0,1389	12,40	46 %
0,10	0,1976	11,62	43 %
0,20	0,3983	10,80	40 %

c) Ueberführung des 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) in 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) durch Phosphortrichlorid.

Die Ausbeuten an 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) bei der Umsetzung von Biphenol und Phosphortrichlorid waren bei der Anwendung des beschriebenen Destillationsverfahrens sehr viel höher als bei den später angewendeten milderen Methoden. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß sich bei der Reaktion entstehendes 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) mit überschüssigem Phosphortrichlorid im Sinne nachfolgender Gleichung zu dem Esterchlorid (VIII) umgesetzt hat.



IX VIII

Zur Prüfung dieser Annahme wurde daher folgender Versuch angestellt:

10,23 g 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) wurden in 20 cm^3 trockenem Benzol gelöst und die äquimolekulare Menge von 3,5 g frisch destilliertem Phosphortrichlorid in 20 Minuten eingetropft. Nach dem Ende des Zutropfens setzte man 0,0230 g Wasser, gelöst im 2 cm^3 absolutem Äther, zu und erhitzte das Gemisch 8 Stunden zum Sieden bei einer Badtemperatur von 110°C. Der Ansatz wurde 15 Stunden stehengelassen und das entstandene Esterchlorid (VIII) im Vakuum abdestilliert. Es ging unter 16 mm Druck bei 202° C über und wog 7,92 g, entsprechend einer Ausbeute von 62 % d.Th.

Die verhältnismäßig hohe Ausbeute bestätigt die oben geäußerte Annahme.

7. Durch fraktionierte Kristallisation aufgearbeitete trockene und wasserhaltige Ansätze von 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid.

Das Verfahren, die bei der o-Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion entstandenen Substanzen (VIII und IX) durch Destillation aufzuarbeiten, zeigte wegen der hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte erhebliche Nachteile. Um sich über den Reaktionsverlauf klar zu werden, suchte man daher nach einer milderen Methode. Als solche bot sich die fraktionierte Kristallisation an. Den Kristallisationsverzug der Reaktionsprodukte

(VIII und IX) versuchte man durch Animpfen mit den Substanzproben (VIII und IX) auf ein erträgliches Maß herabzusetzen.

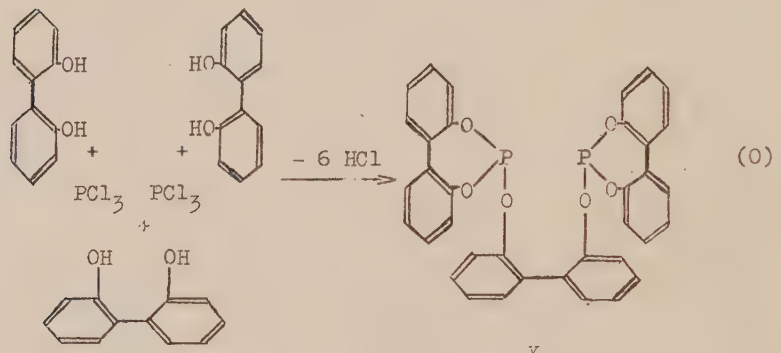
a) Ansätze in Aether.

42,0 g 2,2'-Dioxybiphenyl wurden in 50 cm^3 absolutem Aether suspendiert und die sesquimolekulare Menge von frisch destilliertem Phosphortrichlorid (44,3 g) in einer Stunde zugetropft. Es setzte eine heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Nachdem alles Phosphortrichlorid zugefügt war, erhitzte man 5 Stunden zum Sieden und ließ 3 Tage stehen. Von der abgeschiedenen Kristallisation dekantierte man die überstehende Lösung und engte die letztere auf etwa 1/3 ihres ursprünglichen Volumens ein. Die nach Animpfen erhaltene zweite Kristallisation war mit der ersten identisch. Beide bestanden aus dem o-Oxyester (IX) und schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Benzol (Animpfen) und dem Waschen mit absolutem Aether bei 152-153°C. Ausbeute: 15,36 g o-Oxyester (IX), entsprechend 34 % d.Th.

Beim Eindunsten aller Mutterlaugen und Waschäther wurden etwa 3-4 g einer sirupösen Substanz erhalten. Sie wurde in siedendem Aether gelöst und nach dem Erkalten mit einem Kristall 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) angeimpft. Nach einigen Tagen konnte eine neue Kristallisation beobachtet werden. Die Lösung dekantierte man ab und zerkleinerte die Kristalle im Kolben möglichst weitgehend. Sie wurden dreimal mit je 2-3 cm^3 absolutem Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator von anhaftendem Aether befreit. Sie schmolzen bei 61-62°C. Es waren 0,81 g Esterchlorid (VIII) erhalten worden, entsprechend einer Ausbeute von 2 % d.Th.

Der Versuch wurde hierauf in kleinerem Maßstabe in wasserhaltigem Aether wiederholt. Es wurden verwendet: 6,0 g Biphenol, 6,4 g Phosphortrichlorid und 6,5 cm^3 Aether, enthaltend 0,0300 g Wasser (1 Mol. Biphenol 0,05 Mol. Wasser). Aus dem Ansatz wurden 2,08 g 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl (2')-phosphit (IX) erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 32 % d.Th.; 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid (VIII) konnte im Ansatz nicht nachgewiesen werden.

Ueberraschenderweise war aus Biphenol und Phosphortrichlorid bei den beschriebenen Versuchen niemals das 2,2'-Biphenylenphosphit (X) erhalten worden. Dies war möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Phosphortrichlorid stets im Ueberschuß (2 Mol. Biphenol auf 3 Mol. Phosphortrichlorid) verwendet worden war. Es wurde daher in einem neuen Ansatz geprüft, ob bei Verwendung von 3 Mol. Biphenol auf 2 Mol. Phosphortrichlorid das 2,2'-Biphenylenphosphit (X) im Sinne folgender Gleichung entstehen würde:



(O)

X

12,2 g Biphenol wurden in 40 cm^3 absolutem Aether suspendiert und 5,9 g Phosphortrichlorid eingetropft. Man erhitzte 5 Stunden zum Sieden, ließ erkalten und impfte mit dem früher (S. 32) auf anderem Wege erhaltenen 2,2'-Biphenylenphosphit (X) an. Die in 4 Tagen angefallene Kristallisation wurde als 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) erkannt. Durch Einengen der Mutterlauge und Animpfen mit letzterer Substanz (IX) konnte eine zweite Kristallisation erhalten werden. Beide wurden gemeinsam aus Benzol umkristallisiert und nach Zerkleinern der gröberen Anteile dreimal mit absolutem Aether gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 154° C. Die Ausbeute wurde zu 9,44 g 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) bestimmt, entsprechend 73 % d.Th.

Das erwartete 2,2'-Biphenylenphosphit (X) ist also bei der Reaktion nicht erhalten worden.

b) Ansätze in Benzol.

Die Umsetzung von Biphenol (5 g) mit frisch destilliertem Phosphortrichlorid (5,9 g) erfolgte nach der auf S. 39 gegebenen Vorschrift; nur wurde trockenes Benzol (6 cm^3) als Lösungsmittel benutzt. Auch die Aufarbeitung entsprach derjenigen der Ansätze in Aether. Bei dem Versuch ergab sich eine Erhöhung der Ausbeute an Esterchlorid (VIII) von 2 % auf 22 % d.Th. (1,52 g), während 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) nicht nachgewiesen werden konnte.

Der Versuch wurde hierauf in wasserhaltigem Benzol wiederholt. Es wurden verwendet: 7,5 g Biphenol (1 Mol.), 7,9 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol), 10 cm^3 Benzol, enthaltend 0,0400 g Wasser (0,05 Mol.). Der Ansatz wurde 5 Stunden bei einer Badtemperatur von 85°C zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde eingeengt und mit Esterchlorid (VIII) angeimpft. Schon nach 1 Stunde begannen sich Kristalle zu bilden. Nach 4 Tagen war die Kristallisation beendet. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, das zurückbleibende Esterchlorid (VIII) fein zerstoßen und mehrmals mit absolutem Aether gewaschen. Es schmolz bei 62°C. Die Ausbeute betrug 2,64 g Esterchlorid (VIII), entsprechend 25 % d.Th. Der o-Oxyester (IX) konnte im Ansatz nicht nachgewiesen werden.

Bei einem weiteren Ansatz arbeitete man mit einem Ueberschuß an Biphenol, wiederum in der Hoffnung, dabei zum 2,2'-Biphenylenphosphit (X) zu gelangen. Es wurden verwendet: 24,5 g 2,2'-Dioxybiphenyl (1 Mol.), 9 g Phosphortrichlorid (1/2 Mol.) und 25 cm^3 trockenes Benzol. Nach dem Animpfen mit 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit (IX) schieden sich größere Mengen dieser Verbindung ab, die wie oben angegeben, gereinigt wurden. Ausbeute: 16,56 g (62 % d.Th.).

2,2'-Biphenylenphosphit (X) ist also auch bei diesem Ansatz nicht gefaßt worden.

c) Ansätze in Toluol.

In der gleichen Weise wie unter a) und b) wurde in toluolischer Lösung verfahren. Der Umsatz von 8,0 g 2,2'-Dioxybiphenyl (1 Mol.) in 8 ccm trockenem Toluol mit 8,9 g frisch destilliertem Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) erbrachte durch Kristallisation 4,12 g 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäurechlorid (VIII) vom Schmelzpunkt 62°C, entsprechend 38 % d.Th.

Der Versuch wurde darauf in wasserhaltigem Toluol wiederholt. Es wurden verwendet: 5,08 g 2,2'-Dioxybiphenyl (1 Mol.), 5,8 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) und 0,0300 g Wasser (0,05 Mol.), gelöst in 6 cm^3 Toluol. Die Ausbeute an Esterchlorid(VIII)betrug 44 % d.Th. (3,02 g).

Bei einem weiteren Ansatz wurde aus bereits früher (S. 40) erwähnten Gründen mit einem Ueberschuß an Biphenol gearbeitet. Es wurden verwendet: 26 g 2,2'-Dioxybiphenyl (3 Mol.), 12,7 g Phosphortrichlorid (2 Mol.), 40 cm^3 trockenes Toluol. Die Entstehung des Esterchlorids (VIII) war nicht nachzuweisen. Es wurden 15,5 g des o-Oxyesters (IX) erhalten, nicht dagegen der neutrale Ester (X).

8. Durch Analyse aufgearbeitete trockene und wasserhaltige Ansätze von 2,2'-Dioxybiphenyl und Phosphortrichlorid.

Die Annahme, daß die Aufarbeitung der Ansätze von o-Biphenol und Phosphortrichlorid besser durch fraktionierte Kristallisation als durch Vakuumdestillation gelingen werde, hatte sich als unzutreffend erwiesen. Die beiden Reaktionsprodukte (VIII und IX) zeigen nämlich keine großen Löslichkeitsunterschiede. Wegen ihres Kristallisationsverzuges werden die Verbindungen erst spät abgeschieden; wird aber die übersättigte Lösung angeimpft und unterkühlt, so fallen beide

nebeneinander aus. Diese Eigenschaften der Substanzen machten ihre quantitative Trennung zu einer kaum lösbaren Aufgabe. Es schien daher zweckmäßig, auf eine solche zu verzichten und statt dessen die Mengen der Komponenten (VIII und IX) auf analytischem Wege zu bestimmen. Dies hat sich durch folgendes Verfahren durchführen lassen:

Hydrolyse des in Eisessig gelösten Substanzgemisches (VIII und IX) durch Zutropfen von wässriger 6n-Kalilauge; Oxydation der entstandenen Phosphorigsäure durch Hydroperoxyd zu Phosphorsäure. Aus der so erhaltenen auf 1000 cm^3 (bzw. 500 cm^3) aufgefüllten Flüssigkeit wurden 3 Proben abpipettiert und zu folgenden Bestimmungen verwendet:

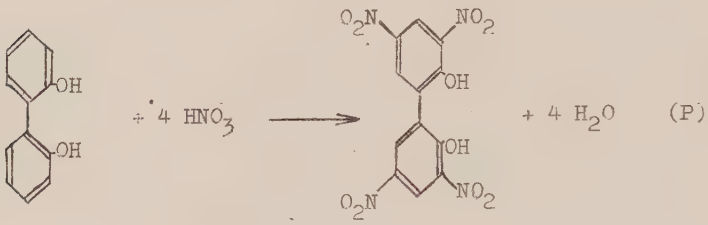
α) Bestimmung der nach Zusatz von Schwefelsäure entstandenen Salzsäure durch potentiometrische Titration mit Hilfe von Silbernitrat. Daraus Berechnung der Menge des entstandenen Esterchlorids (VIII).

ß) Gravimetrische Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure als Magnesium-pyrophosphat nach Zerstörung des Biphenols durch Eindampfen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Hydroperoxyd. Daraus Berechnung der Menge des entstandenen o-Oxyesters (IX) unter Berücksichtigung der (gemäß obiger Chlorbestimmung) auf das Esterchlorid (VIII) entfallenden Menge Phosphorsäure.

γ) Als Kontrolle für die vorstehend angegebenen Bestimmungen wurde noch die Menge des bei der Hydrolyse gebildeten Biphenols festgestellt. Die naheliegende Annahme, das Biphenol könne ähnlich wie Brenzcatechin als Bleisalz bestimmt werden (Lit. 18), erwies sich als unzutreffend. Das Biphenol wurde daher mit konz. Salpetersäure zum 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyl (XIV) nitriert (siehe Schema P) und seine Menge polarographisch bestimmt (vgl. Seite 81).

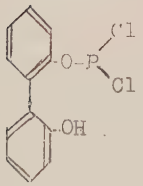
Bei der analytischen Aufarbeitung von Ansätzen, die in siedendem Aether ausgeführt waren, ergaben sich (im Gegensatz zu Ansätzen in Benzol; s.w.u.) Chlorgehalte, denen (fiktive) Ausbeuten an Esterchlorid (VIII) über die theoretisch mögliche Menge hinaus entsprechen würden. Der erhöhte Chlorgehalt

erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß bei der niedrigen Reaktionstemperatur hochchlorierte Primärprodukte (XV und XVI) erhalten bleiben, die bei energischeren Bedingungen leicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, bzw. Phosphortrichlorid in das Esterchlorid (VIII) übergehen.

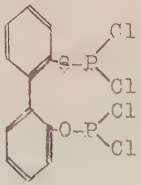


XIV

Trotz erheblicher hierauf verwendeter Mühe konnten die Substanzen (XV und XVI) nicht isoliert werden. Dies dürfte sowohl auf ihre Leichtlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie auf ihre angenommene (siehe oben) Neigung zum Uebergang in das Esterchlorid (VIII) zurückzuführen sein. Diese Umwandlungen vollziehen sich nach eigenen Versuchen schon bei einer Temperatur von 60° C; denn so hoch erwärmte Ansätze lieferten bei der Aufarbeitung normale Chlorwerte.



XV



XVI

Nur durch die Annahme des Auftretens dieser Verbindungen (XV und XVI) bei der Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion läßt sich die Tatsache erklären, daß bei der Aufarbeitung der Ansätze durch Destillation (siehe Seite 34,37) erheblich höhere Ausbeuten an Esterchlorid (VIII) erhalten werden als bei der Aufarbeitung durch fraktionierte Kristallisation (vergleiche hierzu die Zusammenstellung der durch die verschiedenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse in der Tabelle 1, Seite 8).

Die erwähnte Komplikation entfällt bei der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel wegen der damit verbundenen Erhöhung der Reaktionstemperatur. Für die weiteren Versuche wurde daher nur Benzol als Lösungsmittel verwendet.

a) Ansatz in trockenem Benzol.

Zu 5 g Biphenol, gelöst in 7 cm^3 trockenem Benzol, ließ man die sesquimolekulare Menge von frisch destilliertem Phosphortrichlorid (5,8 g) in 20 Minuten tropfen. Die Reaktion begann sofort unter Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach beendigtem Zutropfen erwärmte man 5 Stunden zum Sieden bei einer Badtemperatur von 100° C und ließ 15 Stunden stehen. Dann verjagte man das Benzol und das überschüssige Phosphortrichlorid im Vakuum, wobei man durch eine nicht zu enge Kapillare trockenen Stickstoff einleitete. Der sirupöse Rückstand wurde mit 5 cm^3 absolutem Aether unter kräftigem Schütteln so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis alles gelöst war. In die noch nicht völlig erkaltete, übersättigte Lösung gab man die Impfkristalle (VIII und IX). Nach dreitägigem Stehenlassen im Eisschrank wurde die Mutterlauge abdekantiert, worauf man die harten Kristalle des Gemisches fein zerstieß und dreimal mit je 2 cm^3 absolutem Aether im Reaktionskolben unter Umschwenken wusch. Das Dekantieren und Nachwaschen mit Aether erfolgte unter trockenem Stickstoff. Dabei wurden etwa von der Flüssigkeit mitgenommene Kristalle durch ein Filter zurückgehalten und danach mit der im Kolben verbliebenen Kristallmenge wieder vereinigt.

Versuche, das Substanzgemisch (VIII und IX) mit wäßrigen Laugen zu hydrolysieren, scheiterten, da das 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit(IX) in diesen zu wenig löslich ist. Daher löste man in der nachstehend wiedergegebenen

Apparatur (Abb. 4) das Kristallgemisch in 10 cm^3 heißem Eisessig und ließ langsam 25 cm^3 wäßrige 6n-Kalilauge zutropfen.

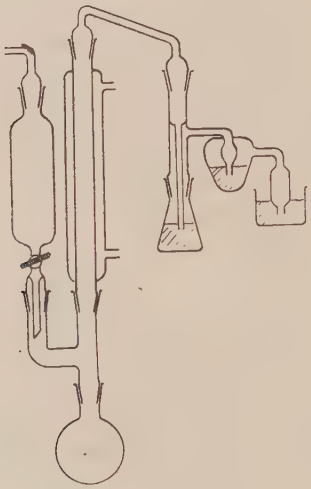


Abb. 4
Hyrolysierapparatur.

Danach wurde noch einige Minuten erhitzt und noch 50 cm^3 6n-Kalilauge zugegeben. Zusammen mit dem Wasser, das zum Spülen aller Apparatateile diente[19], waren 300 bis 400 cm^3 Lösung erhalten worden. Man kochte mit einigen Tropfen Perhydrol MERCK pro analysi auf, um Phosphorigsäure zu Phosphorsäure zu oxydieren. Die blutrote Lösung filtrierte man noch heiß

---

19) Bei der angewendeten Hydrolysiermethode werden größere Mengen der Lösung in der Apparatur (Abb. 4) verspritzt. Um alle Hydrolysenprodukte quantitativ zu erfassen, mußte daher mehrmals nachgespült werden.

in einen 1000 cm^3-Meßkolben und füllte bis zur Marke auf[20].

Versuch Nr. 1:

α) Bestimmung der entstandenen Salzsäure:
40,00 40,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 2,40, 2,38 cm^3 n/10 $AgNO_3$, entsprechend 8,5, 8,4 mg Cl; entsprechend 60,0 mg Verbindung VIII.

Ausbeute an Verbindung VIII: 22 %

ß) Bestimmung der entstandenen Phosphorsäure:
20,00 cm^3 der Lösung gaben nach dem Eindampfen mit konz. Schwefelsäure und Hydroperoxyd: 13,8 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 3,8 mg P. Davon kommen gemäß vorstehender Cl-Bestimmung 3,7 mg P auf Verbindung VIII; also 0,1 mg P auf Verbindung IX.

Ausbeute an Verbindung IX: 1 %

γ) Bestimmung des Biphenols:
Wie ein Modellversuch ergab, liefern 2,8 g Biphenol, gelöst in 15 cm^3 Eisessig, bei der Nitrierung mit einer Mischung von 10 cm^3 konz. Salpetersäure und 6 cm^3 Eisessig: 43,5 % Tetranitro-biphenol (XIV), dessen Bestimmung auf polarographischem Wege erfolgte[21]. Anschließend wurden 10 cm^3 der Lösung (aus dem Literkolben) in einem offenen Kjeldahl-Kolben mit 20 cm^3 Eisessig bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft; darauf Nitrierung durch 3-stündiges Erhitzen mit einem Gemisch von 5 cm^3 Salpetersäure und 10 cm^3 Eisessig. Ausgehend von der Annahme, daß sich auch in diesem Falle 43,5 % Tetranitro-biphenol (XIV) gebildet haben, errechnet sich auf Grund

---

20) Aus der stark alkalischen Lösung fallen manchmal nach einigem Stehen Kristalle aus, wahrscheinlich das Kaliumsalz des 2,2'-Dioxybiphenyls; diese bringt man durch Verdünnen in Lösung.

21) Der Modellversuch wurde mehrfach wiederholt und lieferte dabei stets etwa gleiche Ausbeuten an Tetranitro-biphenol (siehe Seite 84).

des Polarogramms die Menge an wiedergewonnenem Biphenol zu 12,8 mg.

Biphenol, polarographisch bestimmt: 26 %

Biphenol, aus α) und ß) errechnet: 23 %

b) Ansätze in wasserhaltigem Benzol.

Nach dem gleichen Verfahren wurden 5 weitere Versuche in wasserhaltigem Benzol ausgeführt. Für jeden Ansatz wurden 5 g o-Biphenol in 15 cm^3 Benzol mit schrittweise erhöhten Wasserzusätzen eingetragen. In die warme, aber nicht siedende Lösung[9)] ließ man 5,8 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) so rasch eintropfen, daß die beginnende Chlorwasserstoff-Entwicklung nicht zu stürmisch wurde. Nach beendigtem Zutropfen wurde 5 Stunden zum Sieden erhitzt, 15 Stunden stehengelassen und nach dem angegebenen Verfahren VIII und IX durch Kristallisation, Hydrolyse und Analyse aufgearbeitet.

Versuch Nr. 2: 5 g Biphenol, 5,8 g Phosphortrichlorid (1 Mol. : 1,5 Mol.) in 15 cm^3 Benzol, enthaltend

15,0 mg (0,03 Mol.) Wasser.

α) 80,00 80,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3) : 5,68, 5,66 cm^3 n/10 $AgNO_3$, entsprechend 20,1, 20,1 mg Cl; entsprechend 141,6 mg Verbindung VIII.

Ausbeute an Verbindung VIII: 26 %

ß) 20,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 14,9 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 4,2 mg P. Davon kommen gemäß vorstehender Cl-Bestimmung 4,4 mg P auf Verbindung VIII (Der geringfügige Fehlbetrag von 0,2 mg liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens).

Ausbeute an Verbindung IX: 0 %

γ) 20,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 27 mg Biphenol nach Eichkurve.

Biphenol, polarographisch bestimmt:	27 %
Biphenol, aus α) und ß) errechnet:	26 %

Versuch Nr. 3: 5 g Biphenol, 5,8 g Phosphortrichlorid (1 Mol. : 1,5 Mol.) in 15 cm^3 Benzol, enthaltend

20,0 mg (0,04 Mol.) Wasser.

α) 80,00 80,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 6,26, 6,29 cm^3 n/10 $AgNO_3$, entsprechend 22,2, 22,3 mg Cl; entsprechend 156,7 mg Verbindung VIII.

Ausbeute an Verbindung VIII:	29 %

ß) 40,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 36,5 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 10,3 mg P. Davon kommen gemäß vorstehender Cl-Bestimmung 9,7 mg P auf Verbindung VIII; also 0,6 mg P auf Verbindung IX, entsprechend 78 mg Verbindung IX.

Ausbeute an Verbindung IX:	4 %

γ) 20,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 28,8 mg Biphenol nach Eichkurve.

Biphenol, polarographisch bestimmt:	29 %
Biphenol, aus α) und ß) errechnet:	33 %

Versuch Nr. 4: 5 g Biphenol, 5,8 g Phosphortrichlorid (1 Mol.: 1,5 Mol.) in 15 cm^3 Benzol, enthaltend

25,0 mg (0,05 Mol.) Wasser.

α) 80,00 80,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 6,50, 6,48 cm^3 n/10 $AgNO_3$, entsprechend 23,2, 23,0 mg Cl; entsprechend 162,7 mg Verbindung VIII.

Ausbeute an Verbindung VIII:	[illegible]

ß) 40,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 38,7 mg $Mg_2P_2O_7$, enthaltend 10,8 mg P. Davon kommen gemäß vorstehender Cl-Bestimmung 10,1 mg P auf Verbindung VIII; also 0,7 mg P auf Verbindung IX, entsprechend 91,5 mg Verbindung IX.

Ausbeute an Verbindung IX: 4 %

γ) 20,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 33,2 mg Biphenol nach Eichkurve.

Biphenol, polarographisch bestimmt: 33 %

Biphenol, aus α) und ß) errechnet: 34 %

Versuch Nr. 5: 5 g Biphenol, 5,8 g Phosphortrichlorid (1 Mol.: 1,5 Mol.) in 15 cm^3 Benzol, enthaltend

29,4 mg (0,06 Mol.) Wasser.

α) 50,00 50,00 cm^3 der Lösung (500 cm^3) : 5,96 , 5,96 cm^3 n/10 $AgNO_3$, entsprechend 21,1 mg Cl; entsprechend 149 mg Verbindung VIII.

Ausbeute an Verbindung VIII: 22 %

ß) 40,00 cm^3 der Lösung (500 cm^3): 55,6 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,5 mg P. Davon kommen gemäß vorstehender Cl-Bestimmung 14,7 mg P auf Verbindung VIII; also 0,8 mg P auf Verbindung IX, entsprechend 103,3 mg Verbindung IX.

Ausbeute an Verbindung IX: 3 %

γ) 20,00 cm^3 der Lösung (500 cm^3): 59,6 mg Biphenol nach Eichkurve.

Biphenol, polarographisch bestimmt: 29 %

Biphenol, aus α) und ß) errechnet: 25 %

Versuch Nr. 6: 5 g Biphenol, 5,8 g Phosphortrichlorid (1 Mol. : 1,5 Mol.) in 15 cm^3 Benzol, enthaltend

35,0 mg (0,07 Mol.) Wasser.

α) 50,00 50,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 1,48 , 1,45 cm^3 n/10 $AgNO_3$, entsprechend 5,2, 5,1 mg Cl; entsprechend 36,3 mg Verbindung VIII.

Ausbeute an Verbindung VIII: 11 %

ß) 40,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 21,5 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 6,0 mg P. Davon kommen gemäß vorstehender Cl-Bestimmung 3,5 mg P auf Verbindung VIII; also 2,5 mg P auf Verbindung IX, entsprechend 32,3 mg Verbindung IX.

Ausbeute an Verbindung IX: 14 %

γ) 20,00 cm^3 der Lösung (1000 cm^3): 21,4 mg Biphenol nach Eichkurve.

Biphenol, polarographisch bestimmt: 22 %

Biphenol, aus α) und ß) errechnet: 25 %

Die Zusammenstellung der Ergebnisse in umseitiger Tabelle 7) vergleiche auch die Kurve VIII in der Abbildung 1, Seite 6) zeigt den Einfluß geringer Wassermengen auf die Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion in benzolischer Lösung

Tabelle 7

Ergebnisse der analytischen Aufarbeitung benzolischer Ansätze von o-Biphenol und Phosphortrichlorid.

VIII = 2,2'-Biphenylen-phosphorigsäure-chlorid
IX = 2,2'-Biphenylen-2-oxybiphenylyl(2')-phosphit
Diol = 2,2'-Dioxybiphenyl.

Ausbeuten an:	VIII	IX	Diol aus γ	Diol aus $\alpha + \beta$
Versuch Nr. 1 : trocken	22 %	1 %	26 %	23 %
Versuch Nr. 2 : 0,03 Mol. H_2O	26 %	0 %	27 %	26 %
Versuch Nr. 3 : 0,04 Mol. H_2O	29 %	4 %	29 %	33 %
Versuch Nr. 4 : 0,05 Mol. H_2O	30 %	4 %	33 %	34 %
Versuch Nr. 5 : 0,06 Mol. H_2O	22 %	3 %	29 %	25 %
Versuch Nr. 6 : 0,07 Mol. H_2O	11 %	14 %	22 %	25 %

B. Verbesserung der Methodik durch Anwendung einer Hochvakuum-Apparatur.

Auf die Umsetzungen der zweiwertigen Phenole mit Phosphortrichlorid haben Spuren von Wasser einen mehr oder minder großen Einfluß. Für die quantitative Untersuchung der Wirkung geringer Wassermengen wurde zunächst mit den apparativen Hilfsmitteln gearbeitet, deren sich bereits die früheren Autoren bedient hatten. Es konnten zwar durch Wärmetrocknung der Reaktionsgefäße und durch Verfeinerung der analytischen Methodik Fortschritte erzielt werden, doch ergab sich im Verlauf der Versuche der Wunsch, die alten Verfahren zu verbessern. Vor allem für das Vorhaben, andere Verbindungen als Wasser auf ihre katalytische Wirksamkeit hin zu untersuchen, war es unerläßlich, von absolut trockenen Substanzen auszugehen und diese in einer ebenso trockenen Umsetzungsapparatur zusammenzubringen. Nach dieser Operation war mit einer organischen Zeitreaktion zu rechnen (5 Stunden Sieden unter Rückfluß). Auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Kristallisieren, Filtrieren, Destillieren) hatte unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit zu geschehen. Dies führte zur Entwicklung einer verschmolzenen Hochvakuum-Apparatur, in der die notwendigen Verbindungen durch feinstschließende Normalschliffe hergestellt waren. Die schließlich in Betrieb genommene Anlage beanspruchte einen Arbeitsplatz von 4 m Länge. Abbildung 5 auf Seite 54 stellt diese Apparatur dar.

Das Pumpenaggregat, bestehend aus einer Vakuum-Oelpumpe (Pharma-Pumpe der Firma Pfeiffer, Wetzlar) und einer Quecksilber-Diffusionspumpe nach GAEDE (Firma Leybold, Köln) erzeugte das Vakuum (10^{-4} bis 10^{-5} mm). Als Kühlmittel für die Gefäße und die Fallen zum Abfangen schädlicher Dämpfe wurde flüssige Luft verwendet. Zum Abdichten der Schliffe und Hähne diente Hochvakuum-Silicon (Lieferfirma Daw Corning Corporation, USA).

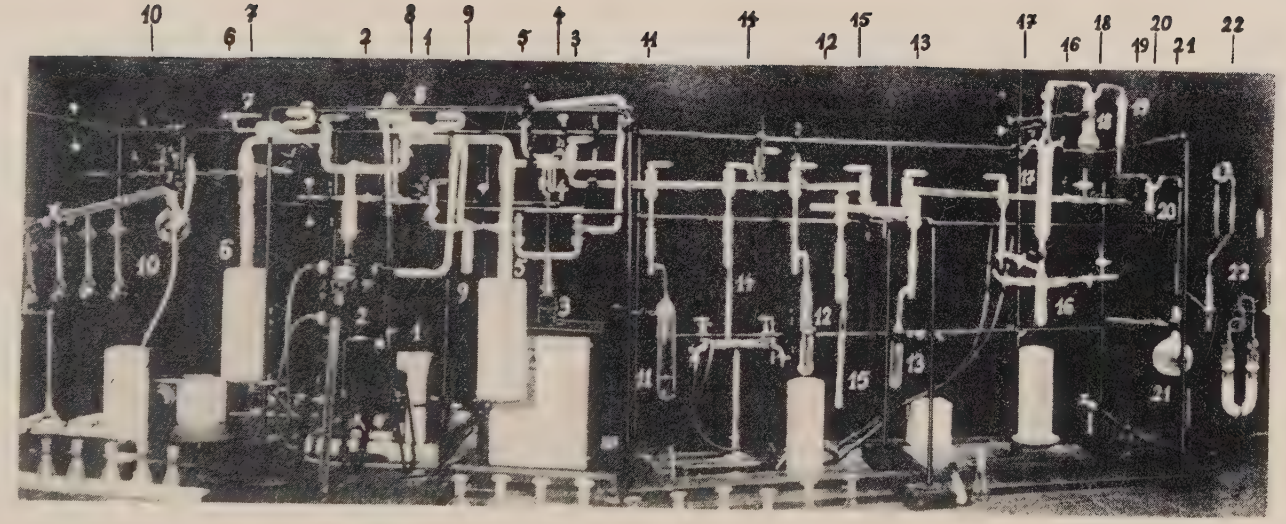


Abb. 5. Hochvakuum-Apparatur.

1. Vorvakuum-Oelpumpe
2. Quecksilber-Diffusionspumpe
3. Recipient
4. Manometer des Recipienten
5.,6. Kühlfallen in flüssiger Luft
7.,8. Vakuskope nach GAEDE
9. Quecksilberfänger
10. Destillationsapparatur
11. Aether-Vorratsgefäß
12. Benzol-Vorratsgefäß
13. Phosphortrichlorid-Vorrat
14. Lösungsmittel-Meßgefäß
15. Phosphortrichlorid-Meßgefäß
16. Reaktionsgefäß
17. Rückflußkühler
18. Phosphorpentoxyd in Aether
19. Calciumchlorid-Rohr
20. Schwefelsäure-Abschluß
21. Absorptionsgefäß für Chlorwasserstoff
22. Stickstofftrocknung

Die Gefäße und Verbindungsstücke wurden von anhaftendem Adsorptionswasser[8] dadurch befreit, daß man sie zunächst mit trockenem Aceton und sodann mit frisch destilliertem Phosphortrichlorid spülte. Nach jeder dieser Maßnahmen wurde die Apparatur mehrere Stunden unter Hochvakuum gesetzt.

Mit der neuen Methodik wurden zunächst die Ergebnisse früherer Autoren beim Studium der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion nachgeprüft (siehe Seite 19), sodann wurde die katalytische Wirksamkeit verschiedener Verbindungen auf die Reaktion untersucht. Als Beispiel für die Arbeitsweise seien die auf Seite 19 erwähnten Kontrollversuche näher beschrieben.

11,0 g trockenes Brenzcatechin (1 Mol.) wurden in das Reaktionsgefäß (Abb. 5, Nr. 16) eingewogen und 16 Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd nachgetrocknet (der hierzu mit dem Reaktionsgefäß verbundene Kolben mit Phosphorpentoxyd ist in der Abbildung nicht wiedergegeben). Hierauf wurde absoluter Aether, der in einem Gefäß (Abb. 5, Nr. 11) über Natrium-Kalium-Legierung (2:1) vorrätig gehalten war, mit Hilfe von flüssiger Luft eingefroren und über den Kristallen vorhandene Luft abgesaugt. Diese Entlüftung wurde nochmals wiederholt. Das so vorbereitete Lösungsmittel wurde in das Meßgefäß (Abb.5, Nr. 14) einkondensiert. 15 cm^3 dieses Aethers brachte man sodann in gleicher Weise in das Reaktionsgefäß (Abb. 5, Nr. 16).

Ebenso wurde die sesquimolekulare Menge Phosphortrichlorid (20,6 g = 13,0 cm^3) aus dem Vorratsgefäß (Abb. 5, Nr. 13) über das Meßgefäß (Abb. 5, Nr. 15) in die Reaktionsapparatur überführt. Diese schloß man nun gegen den Hochvakuumteil ab und füllte mit trockenem Stickstoff bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks auf. Der Eintritt des Stickstoffs in die Apparatur erfolgte durch ein besonderes Trocknungsaggregat, dessen Rückseite in der Abbildung 5 (Nr. 22) zu erkennen ist. Das gesamte Aggregat ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Hierin wurde die Nachtrocknung des verwendeten Flaschen-Stickstoffs[22] mittels

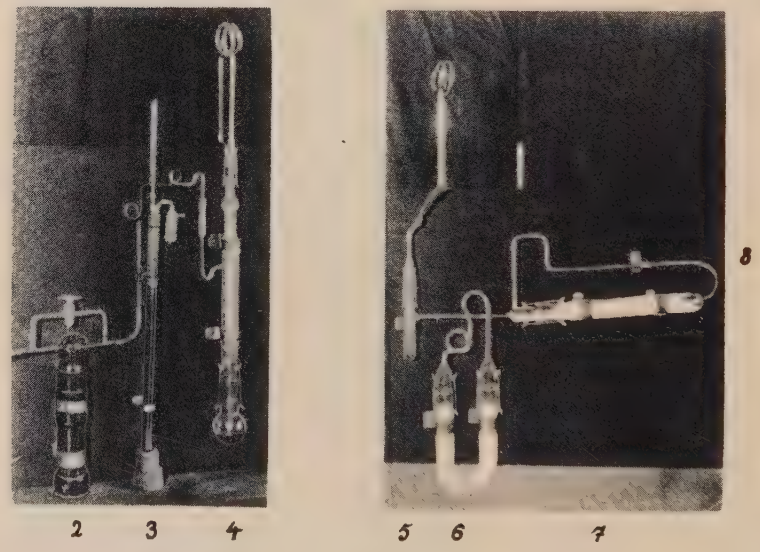
---

22) Der nach dem Linde-Verfahren gewonnene und auf Druckflaschen abgefüllte Stickstoff ist in der Regel in hohem Maße feuchtigkeitsfrei.

Schwefelsäure (Abb. 6, Nr. 4) und Phosphorpentoxyd (Abb. 6, Nr. 7) vorgenommen; ein Quecksilber-Ueberdruckventil (Abb. 6, Nr. 3) schützte die Glasapparatur vor dem Zerspringen durch überhöhten Gasdruck.

Abbildung 6.

Trocknungs-Apparatur für Stickstoff.



Vorderseite

1. Stickstoff-Zuleitung
2. alkal. Pyrogallol
3. Quecksilber-Ueberdruck-Ventil
4. Schwefelsäure-Trockenturm

Rückseite

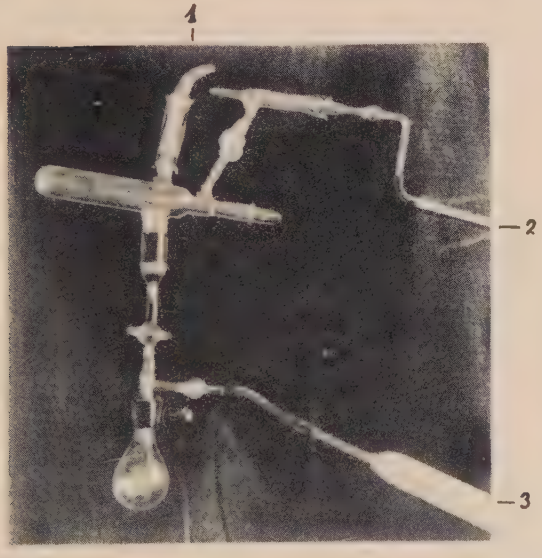
5. Schwefelsäure-Fänger
6. $NaOH-CaCl_2$-Rohr
7. Phosphorpentoxyd-Rohr
8. Trockenstickstoff-Ableitung

Nun setzte man den Rückflußkühler (Abb. 5, Nr. 17) in Betrieb und taute das im Reaktionsgefäß kristallisierte Kondensat (Brenzcatechin, Aether, Phosphortrichlorid) auf. Der sich mit dem Einsetzen der Umsetzung immer stürmischer entwickelnde Chlorwasserstoff wurde im Absorptionsgefäß (Abb. 5,

Nr. 21) in Wasser aufgefangen[23]. Der Reaktionsteil war mit dem Absorptionsgefäß (Abb. 5, Nr. 21) durch ein Trocknungs-aggregat verbunden (Phosphorpentoxyd in Aether, Abb. 5, Nr.18; Chlorcalcium, Abb. 5, Nr. 19; Schwefelsäure, Abb. 5, Nr.20). Nach 5-stündigem Sieden (Bad 50-55° C) und 15-stündigem Stehen-lassen filtrierte man mit Hilfe der in Abbildung 7 wiederge-gebenen Apparatur von den abgeschiedenen Kristallen des o-Phenylen-o-oxyphenyl-phosphits (II) ab. Diese wurden sorg-fältig zerkleinert und viermal mit je etwa 10 cm^3 absolutem Aether gewaschen.

Abbildung 7

Filtration aus dem Reaktionsgefäß.



1. Schliffkappe, die zum Nachfüllen von Waschäther abgehoben wird.
2. Verbindungsstück zur Trocknungs-Apparatur für Stickstoff.
3. Chlorcalciumrohr (1 m lang) zum Abfangen der Wasserdampf-tension einer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe.

---

23) Das Aufsteigen des Reaktionsgemisches in den Rückfluß-kühler (Abb. 5, Nr. 17) verhindert man durch kurzes Ab-kühlen mit flüssiger Luft.

Um das Eindringen von feuchter Luft zu verhindern, wurde die Apparatur während des Filtrierens stets unter einem geringen Stickstoff-Ueberdruck gehalten (Abb. 7, Nr. 2). Die im Vakuum von anhaftendem Aether befreiten Kristalle schmolzen bei 110-111° C[24] und wogen 10,23 g, entsprechend einer Ausbeute an o-Oxyester (II) von 83 % d.Th.

Aus dem Filtrat, das allen Waschäther enthielt, vertrieb man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhnlichem Druck und unterwarf den Rückstand der Destillation im Vakuum, wobei durch die Kapillare trockener Stickstoff eintrat. Bei Kp_{11} 81° C wurden 0,20 g Brenzcatechylphosphormonochlorid (I) erhalten, entsprechend 1 % d.Th.

In einem weiteren Ansatz wurde die nachgetrocknete Einwaage von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) mit 18,1 mg Wasser (0,01 Mol.) versetzt, die man zusammen mit einem kleinen englumigen Röhrchen einwarf, und die Mischung mit Hilfe von flüssiger Luft eingefroren. In oben beschriebener Weise wurden 15 cm^3 absoluter Aether und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) hinzugefügt und die Reaktion durch Auftauen in Gang gebracht. Nach deren Beendigung wurde der abgeschiedene o-Oxyester (II) abfiltriert und das Esterchlorid (I) durch Vakuumdestillation gewonnen: Kp_{12} 82°C, Ausbeute 1,79 g Esterchlorid (I), entsprechend 10 % d.Th.

Die Ergebnisse der beiden beschriebenen Ansätze in Aether sind in der Tabelle 4 auf Seite 22 den bei der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem Benzol erhaltenen gegenübergestellt. In beiden Medien erhielt man bei Ausschluß von Wasser 1 % d.Th. an Esterchlorid (I), während davon bei Zusatz von 0,01 Mol. Wasser in Benzol 8 % und in Aether 10 % erhalten wurden. Bei der Ausführung der gleichen Umsetzungen in siedendem Aether hatten L. ANSCHÜTZ und Mitarbeiter (Lit.8) mit den früher üblichen apparativen Hilfsmitteln im Falle des trockenen Ansatzes 5 % d.Th., bei Gegenwart von 0,01 Mol. Wasser 14 % d. Th. an Esterchlorid (I) gewonnen. Durch eine

---

24) Das reine o-Phenylen-α-oxyphenyl-phosphit (II) schmilzt nach L. ANSCHÜTZ und H. WALBRECHT bei 117-118° C (Lit. 6).

Vielzahl von Versuchen wurden auch damals schon recht genaue Werte ermittelt. Das Arbeiten in der geschlossenen Hochvakuumapparatur hat demgegenüber den Vorteil, daß man der Ergebnisse jeder Umsetzung völlig sicher sein kann, denn durch etwaige Undichtigkeiten auftretende Fehler können am Manometer sofort erkannt werden.

C Ersatz des Wassers durch andere katalytisch wirksame Verbindungen bei der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid.

1. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Säuren.

Für die folgenden Versuche verwendete man als katalysierendes Agens an Stelle von Wasser: trockene Phosphorigsäure, Borsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Pikrinsäure.

a) Ansätze in trockenem Aether.

11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) wurden in ein Umsetzungsgefäß (siehe Abb. 8) eingewogen, das im Gegensatz zu dem früher verwendeten (siehe Abb. 5, Nr. 16) keinen seitlichen Filtrieransatz hatte[25]. Hierzu gab man 0,41 g trockene Phosphorigsäure (0,05 Mol.) vom Schmelzpunkt 74° C, die in einem sehr kleinen Exsikkator mit Phosphorpentoxyd als Trockenmittel

---

25) Die Vereinfachung der Apparatur ist möglich, da sich bei den Versuchen der zunächst kristallisiert abgeschiedene o-Oxyester (II) stets wieder auflöst.

gewogen war[26]. Der Normalschliff des Wägegläschens paßte zu dem oberen Schliff des Umsetzungsgefäßes (siehe Abb. 8), sodaß die Einführung der Substanz mit einem minimalen Zutritt von Luftfeuchtigkeit gewährleistet war.

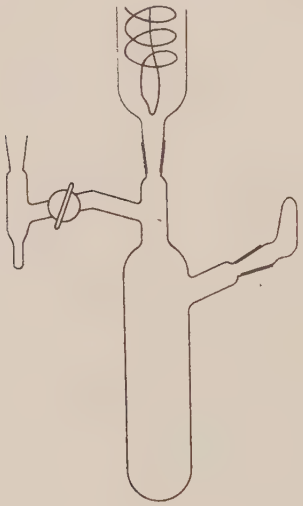


Abb. 8

Umsetzungsgefäß.

(Anschluß Abb. 5, Nr. 16, an Stelle des dort wiedergegebenen Reaktionsgefässes).

Das Gefäß mit den Einwaagen schloß man an das Hochvakuum an (siehe Abb. 5, Nr. 16), evakuierte und trocknete 16 Stunden über Phosphorpentoxyd nach. Sodann wurden 15 cm^3 absoluter Aether und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) aus den Vorratsgefäßen mit Hilfe von flüssiger Luft hinzukondensiert und das Vakuum durch Einleiten von trockenem Stickstoff auf-

---

26) Die analysenreine phosphorige Säure wurde von der Firma Schering, Berlin, bezogen und zeigte den Schmelzpunkt 74° C (Lit. 24).

gehoben. Nach dem Entfernen des Kältebades setzte eine immer mehr zunehmende Chlorwasserstoff-Entwicklung ein[23]. Hierbei schied sich das entstandene o-Phenylen-o-oxyphenyl-phosphit (II) in langen Kristallnadeln ab, die sich beim Erwärmen des Reaktionsgemisches zum Sieden des Lösungsmittels in etwa einer Stunde völlig auflösten. Es wurde insgesamt 5 Stunden zum Sieden erhitzt (Bad 50-55° C), 15 Stunden stehengelassen und der Aether und das überschüssige Phosphortrichlorid in der nach Abbildung 9 umgebauten Apparatur bei gewöhnlichem Druck vertrieben.

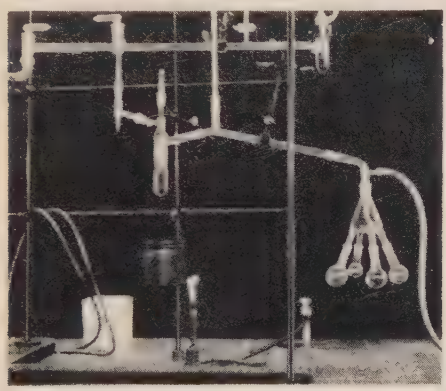


Abb. 9.

Destillation aus dem Umsetzungsgefäß.

Durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wurden bei Kp_{11} 81°C 8,99 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 52 % d.Th.

Vier weitere Versuche mit je 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) in je 15 cm^3 absolutem Aether wurden mit Borsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Pikrinsäure als Katalysatoren durchgeführt. Während die Ansätze mit den festen Verbindungen Borsäure und Pikrinsäure in gleicher Weise wie der mit Phosphorigsäure behandelt wurden, setzte man die flüssige wasserfreie Schwefelsäure(10%ig)

bzw. Essigsäure[27] erst nach dem Aufheben des Vakuums (durch Einleiten von trockenem Stickstoff) zu. Die flüssigen Säuren wurden in englumigen Röhrchen abgewogen und zusammen mit diesen in das noch eingefrorene Reaktionsgemisch eingeworfen. Hiernach ließ man auftauen, erhitzte 5 Stunden zum Sieden, ließ 15 Stunden stehen und arbeitete, wie oben beschrieben, durch Destillation auf. In nachstehender Uebersicht sind die Ergebnisse der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem Aether abhängig von der Art und der Menge der zugesetzten Säuren zusammengefaßt:

H_3PO_3	H_3BO_3	H_2SO_4	CH_3COOH	Pikrinsäure	
0,409	0,31	0,49	0,30	1,14	g Säure
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	Mol.Säure
8,99	10,94	14,33	13,84	8,47	g Sbst. I
52 %	63 %	82 %	79 %	49 %	Ausb.Subst.I

- - - - - - - - - -

b) Ansätze in trockenem Benzol.

11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) wurden in das durch die Abbildung 8 dargestellte Umsetzungsgefäß (siehe Seite 60) eingewogen und wie dort beschrieben mit 0,41 g Phosphorigsäure (0,05 Mol.) versetzt. Das Gefäß mit den Einwaagen schloß man an die Hochvakuum-Apparatur an (Abb. 5, Nr. 16), evakuierte und trocknete 16 Stunden über Phosphorpentoxyd nach. Darauf wurden 15 cm^3 Benzol und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) aus den Vorratsgefäßen (Abb. 5, Nr. 11 und 13) hinzu kondensiert. Das Vakuum wurde durch Einleiten von trockenem Stickstoff aufgehoben und das Reaktionsgemisch aufgetaut. Es entwickelte sich in stetig steigendem Maße Chlorwasserstoff[23] und gebildeter

---

27) Die Essigsäure wurde durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation entwässert und war 99,99 %ig , wie durch Leitfähigkeitsmessung und durch Titration nach KARL FISCHER (Lit.23) festgestellt werden konnte.

o-Oxyester (II) fiel kristallisiert aus. Beim Erwärmen zum Sieden (Bad 100° C) löste sich die Kristallisation in etwa 45 Minuten auf. Insgesamt 5 Stunden wurde zum Sieden erhitzt; 15 Stunden stehengelassen und nach dem Umbau der Apparatur (siehe Abb. 9) das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid vertrieben. Bei der anschließend vorgenommenen Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gingen bei Kp_{14} 84° C 9,38 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) über, entsprechend 54 % d.Th. Im Destillationskolben blieben hellrote phosphorhaltige Zersetzungsprodukte zurück.

Die Einwirkung der Borsäure und der Pikrinsäure auf die Umsetzung von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) in 15 cm^3 trockenem Benzol untersuchte man in gleicher Weise. Mit den flüssigen Katalysatoren Schwefelsäure und Essigsäure[27] mußte so verfahren werden, wie bei den ätherischen Ansätzen beschrieben (s. Seite 61). Nach 5-stündigem Sieden und 15-stündigem Stehenlassen wurde durch Destillation aufgearbeitet. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem Benzol bei Gegenwart von trockenen Säuren:

H_3PO_3	H_3BO_3	H_2SO_4	CH_3COOH	Pikrinsäure	
0,41	0,31	0,49	0,30	1,14	g Säure
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	Mol. Säure
9,38	10,91	14,38	13,59	8,78	g Sbst. I
54 %	63 %	83 %	78 %	50 %	Ausb. Sbst. I

- - - - - - - - - -

c) Ansätze in wasserhaltigem Aether.

Aus den bereits (Seite 10) angedeuteten Gründen wurden neben den Säuren auch geringe Mengen von Wasser den Ansätzen beigefügt. Die Versuche wurden ohne Verwendung der Hochvakuum-Apparatur ausgeführt.

Die Einwaage von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) wurde mit 0,41 g trockener Phosphorigsäure (0,05 Mol.) versetzt und beide

Substanzen gemeinsam 16 Stunden über Phosphorpentoxyd im Vakuum nachgetrocknet. Hierauf fügte man 25 cm^3 absoluten Aether hinzu, der 0,0966 g Wasser (0,05 Mol.) enthielt, und ließ 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) im Laufe von 20 Minuten eintropfen. Es setzte eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Als etwa die Hälfte des Phosphortrichlorids hinzugelaufen war, erstarrte das ganze Reaktionsgemisch zu einem lockeren Kristallbrei, bestehend aus o-Oxyester (II). Nach der Beendigung des Zutropfens wurde zum Sieden erwärmt (Bad 50-55° C), worauf sich der kristallisiert ausgefallene o-Oxyester (II) in etwa einer Stunde unter weiterer Abspaltung von Chlorwasserstoff völlig auflöste. Nach insgesamt 5-stündigem Sieden und 15-stündigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhnlichem Druck vertrieben und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei Kp_{14} 84° C wurden 14,81 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) gewonnen, entsprechend 85 % d.Th. Bei Kp_{14} 151° C gingen 0,46 g o-Oxyester (II) über (4 % d.Th.) und bei Kp_{13} 244-248° C erhielt man 0,42 g o-Phenylenphosphit (III), entsprechend 3 % d.Th.

Setzte man 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) in 25 cm^3 Aether mit 0,41 g Phosphorigsäure (0,05 Mol.) und 0,185 g Wasser (0,1 Mol.) in gleicher Weise um, so erniedrigte sich die Ausbeute an Esterchlorid (I) auf 11,33 g (65 % d.Th.). Der o-Oxyester (II) und der neutrale Ester (III) konnten im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.

Bei einer gleichartigen Umsetzung von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) mit 20,6 g Phosphortrichlorid (1.5 Mol.) in 20 cm^3 Aether bei Gegenwart von 0,31 g Borsäure (0,05 Mol.) und 0.0416 g Wasser (0,025 Mol.) destillierten schließlich bei Kp_{13} 93° C 13,57 g Esterchlorid (I) über, entsprechend 78 % d.Th. Durch Steigerung des Wasserzusatzes auf 0,0948 g (0,05 Mol.) erhöhte sich die Ausbeute an Esterchlorid (I) auf 15,50 g (89 % d.Th). Jeder Ansatz mit Borsäure als Katalysator hinterließ eine blaßgraue, krümelnde Kristallmasse, die bei etwa 95° C schmilzt und leicht im Vakuum sublimiert. Wahrscheinlich liegen Molekülverbindungen zwischen Brenzcatechin und Borsäure vor (Lit. 29,30,33).

Hierauf wurden 4 weitere Versuche mit Schwefelsäure und schrittweise gesteigerten Wasserzusätzen ausgeführt. Es wurden verwendet: 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.), 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.), 0,49 g Schwefelsäure (0,05 Mol.) und 20 cm^3 Aether, der die Wassereinwaage enthielt. Bei gleicher Behandlung und Aufarbeitung wie oben ergaben sich für die verschiedenen Ansätze die folgenden Ausbeuten an Esterchlorid (I):

0,49	0,49	0,49	0,49	g	Schwefelsäure
0,0468	0,0902	0,1810	0,3621	g	Wasser
0,025	0,05	0,1	0,2		Mol. Wasser
14,98	15,42	14,06	12,44	g	Substanz I
86 %	88 %	81 %	71 %		Ausbeute Sbst. I

- - - - - - - - - -

d) Ansätze in wasserhaltigem Benzol.

Um einen möglichen Einfluß der Reaktionstemperatur auf die verwickelten Verhältnisse der durch Säuren und Wasser katalytisch beeinflußten Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion zu prüfen, wurden weitere Versuche in siedendem Benzol ausgeführt. Auch hier arbeitete man ohne die Hochvakuum-Apparatur.

Die Menge von 22,0 g Brenzcatechin (1 Mol.), die 16 Stunden über Phosphorpentoxyd im Vakuum nachgetrocknet war, suspendierte man in 50 cm^3 Benzol und versetzte mit 0,82 g Phosphorigsäure (0,05 Mol.) und dann mit 0,0891 g Wasser (0,025 Mol.). Beim Zutropfen von 41,7 g frisch destilliertem Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) setzte eine stürmische Chlorwasserstoff-Entwicklung ein und der entstandene o-Oxyester (II) fiel als Kristallbrei an. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches bis zum Sieden des Lösungsmittels (Bad 100° C) lösten sich die Kristalle in 1 Stunde

vollständig auf. Nach insgesamt 5 Stunden Sieden und 15 Stunden Stehenlassen vertrieb man das Benzol und das überschüssige Phosphortrichlorid und unterwarf den Rückstand der Destillation im Vakuum. Bei Kp_{11} 81°C gingen 27,38 g Esterchlorid (I) über, entsprechend 79 % d.Th. Bei Kp_{12} 155-160° C wurden 0,5 g o-Oxyester (II) gewonnen (2 % d.Th.) und bei Kp_{12} 260-265° C 2,43 g des neutralen Esters (III) erhalten (9 % d.Th.).

Ein neuer Versuch mit 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.), 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.), 0,41 g Phosphorigsäure (0,05 Mol.) und 0,1865 g Wasser (0,1 Mol.) in 25 cm^3 Benzol erbrachte 11,67 g Esterchlorid (I), entsprechend 67 % d.Th.

Wurden 0,31 g Borsäure (0,05 Mol.) mit 0,0458 g Wasser (0,025 Mol.) auf die Reaktion zwischen 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) zur Einwirkung gebracht, so destillierten schließlich bei Kp_{14} 84° C 14,26 g Esterchlorid (I) über, was 82 % d.Th. entspricht.

Aus vier weiteren Versuchen, bei denen je 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1.5 Mol.) in 20 cm^3 Benzol mit 0,49 g Schwefelsäure (0,05 Mol.) und schrittweise gesteigerten Wasserzusätzen umgesetzt wurden, erhielt man nach gleicher Verarbeitung wie oben durch Destillation im Vakuum die nachfolgenden Ergebnisse:

0,49	0,49	0,49	0,49	g Schwefelsäure
0,0463	0,0902	0,1721	0,3603	g Wasser
0,025	0,05	0,1	0,2	Mol. Wasser
15,10	15,32	13,87	10,83	g Substanz I
87 %	88 %	80 %	62 %	Ausbeute Sbst. I

Jeder Ansatz hinterließ nach der Aufarbeitung durch Destillation im Vakuum eine kleine Menge verkohlter Zersetzungsprodukte.

2. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in Gegenwart von organischen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff.

Die Einwaage von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) wurde in dem Reaktionsgefäß der Hochvakuum-Apparatur (Abb. 5, Nr.16) wie beschrieben (siehe Seite 55) nachgetrocknet, mit 15 cm^3 absolutem Aether und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) beschickt und das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben. Zusammen mit einem englumigen Röhrchen warf man 0,808 g Malonester (0,05 Mol.) ein, wobei ein steter geringer Ueberdruck des trockenen Gases das Eindringen von feuchter Luft in die Apparatur verhinderte. Aus dem nach der gegebenen Vorschrift (siehe Seite 56 f.) behandelten blaßgelben Reaktionsgemisch hatte sich ein lockerer Kristallbrei von o-Oxyester (II) abgeschieden, der wie dort beschrieben (siehe Seite 56 f.) zur Wägung gebracht wurde. Die getrockneten Kristalle schmolzen bei 111-112° C[24]. Ausbeute: 6,32 g o-Oxyester (II), entsprechend 51 % d.Th. Aus dem Filtrat wurden der Aether und das überschüssige Phosphortrichlorid verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei ging unter 11 mm Druck bei 81 - 89° C ein Gemisch aus Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) und Malonester über und bei 242-250° C 1,34 g o-Phenylenphosphit (III), entsprechend 10 % d.Th. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des Gemisches mit Hilfe einer Kolonne wurden bei Kp_{11} 81-83° C 2,14 g Esterchlorid (I) erhalten, entsprechend 12 % d.Th., und bei Kp_{11} bis 89° C 0,48 g Malonester zurückgewonnen.

In einem neuen Ansatz mit 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) wurden 0,65 g Acetessigester (0,05 Mol.) verwendet. Auch hier wird das Reaktionsgemisch schwach gelb gefärbt. Nach gleicher Behandlung und Aufarbeitung wie oben erhielt man bei Kp_{13} bis 81° C 0.46 g Acetessigester, bei Kp_{13} 84-86° C 1,98 g von I (11 % d.Th.)

und bei Kp_{12} 266-278° C 1,47g von III (11% d.Th.). Die vorher abgetrennten Kristalle des o-Oxyesters (II) wogen 6,11 g (49 % d.Th.).

Bei einem anderen Versuch wurden 0,83 g Fluoren (0,05 Mol.) zusammen mit 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) in der Hochvakuum-Apparatur nachgetrocknet (siehe Seite 55) und mit 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) in gleicher Weise umgesetzt, wie oben beschrieben wurde. Die Aufarbeitung erbrachte 0,36 g (2 %) Esterchlorid (I) und 9,51 g (77 % d.Th.) o-Oxyester (II). Das Auftreten des o-Phenylenphosphits (III) konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid in Gegenwart von nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Nach der auf den Seiten 55 bis 58 gegebenen Vorschrift wurden 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.), 0,84 g m-Dinitrobenzol (0,05 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) in 15 cm^3 absolutem Aether umgesetzt. Den hiernach in der Apparatur verbliebenen Chlorwasserstoff verdrängte man mit trockenem Stickstoff und trennte die ausgefallenen Kristalle des o-Oxyesters (II) von der leuchtend weinroten Lösung. Die gereinigten (siehe Seite 57) Kristalle schmolzen bei 110-111° C [24]. Ausbeute: 6,09 g o-Oxyester (II), entsprechend 49 % d.Th. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels (vgl. Seite 58) erhielt man durch Vakuumdestillation bei Kp_{12} 82° C 7,64 g Esterchlorid (I), entsprechend 44 % d.Th. Der neutrale Ester (III) war nicht gefaßt worden.

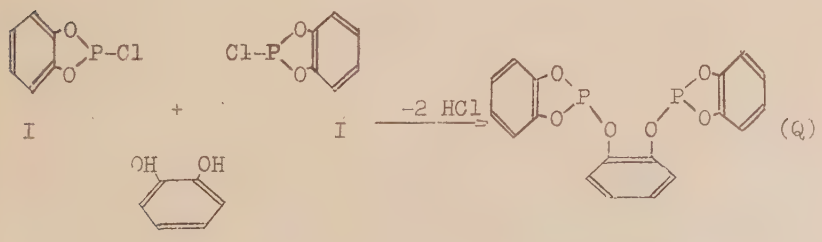
Bei der Umsetzung von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 20,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) in 15 cm^3 absolutem Aether bei Gegenwart von 0,686 g o-Nitrotoluol (0,05 Mol.) wurde genau so verfahren, wie für die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in Gegenwart von Malonester beschrieben. (Siehe Seite 67). Durch Filtration aus dem Reaktionsgefäß (Abb. 7, Seite 57) erhielt man 5,12 g o-Oxyester (II), entsprechend 41 % d.Th. Aus dem weingelben Filtrat verjagte man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Bei Kp_{12} 82° C wurden 4,57 g Esterchlorid (I) gewonnen (26% d.Th.) und bei Kp_{12} 240-248° C gingen 0,48 . o-Phenylenphosphit (III) über (4 % d.Th.).

D. Studium der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzung zwischen o-Phenylenphosphit und Phosphortrichlorid.

1. Ansätze in Abwesenheit von Wasser.

a) Darstellung von o-Phenylenphosphit.

Das für die Reihenversuche verwendete o-Phenylenphosphit (III) wurde im Sinne der Gleichung (Q) dargestellt:



III

160 g Brenzcatechin (1,45 Mol) trug man in 500 cm^3 trockenes Xylol ein und versetzte im Laufe von 5 Stunden tropfenweise mit 508 g (2,9 Mol) Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I), wobei Chlorwasserstoff in Strömen entwich. Zur Beendigung der Reaktion wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt (Bad 165°C), wobei man trockenen Stickstoff einleitete, um das gebildete selbstentzündliche Phosphin abzutreiben; dieses entsteht durch Disproportionierung neben Verbindungen, die sich von der Phosphorsäure ableiten. Die beiden gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in Wasser absorbiert. Das Einleiten von Stickstoff wurde 16 Stunden fortgesetzt und dann vom nebenher entstandenen o-Oxyester (II) filtriert, der durch amorphe, phosphorhaltige Zersetzungsprodukte hellrot gefärbt war. Vom Filtrat wurde im Vakuum bei Kp_{14} bis 60° C das Lösungsmittel abgetrieben; bei Kp_{13} 84° C erhielt man 11,62 g nicht umgesetztes Esterchlorid (I) zurück und gewann bei $Kp_{0,2}$ 115-119° C weitere 18,97 g o-Oxyester (II), die mit der durch Filtration angefallenen Menge vereinigt 123 g wogen (34 % d.Th.). Bei $Kp_{0,2}$ 181-184° C (Bad 210°C) gingen 248 g o-Phenylenphosphit (III) über (44 % d.Th.) und bei $Kp_{0,2}$ 285-295° C destillierte eine außerordentlich zähflüssige Substanz, die aus heißem Benzol zur Kristallisation gebracht wurde. Die Verbindung schmolz rein und gemischt mit dem später (Abschnitt E, 1.) auf anderem Wege dargestellten o-Phenylenphosphat (XII) bei 251° C. Die Menge des zähflüssigen Rohproduktes betrug 26,51 g (4 % d.Th.).

b) Ansatz in trockenem Aether.

In der Hochvakuum-Apparatur (Abb. 5,Nr. 10) wurden bei $Kp_{0,02}$ 163-164° C 12.07 g (1 Mol.) o-Phenylenphosphit (III) in den Reaktionskolben eindestilliert. 15 cm^3 absoluten Aether und 6,46 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) kondensierte man mit Hilfe von flüssiger Luft als Kühlmittel hinzu. Jetzt wurde durch Einleiten von trockenem Stickstoff das Vakuum aufgehoben und 5 Stunden zum Sieden erhitzt (Bad 60 - 65° C). Nach 15-stündigem Stehen vertrieb man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhn-

lichem Druck und destillierte im Vakuum. Bei Kp_{13} 83°C gingen 5,24 g Esterchlorid (I) über, entsprechend 32 % d.Th. Unter 13 mm Druck wurden bei 248° C 7,42 g o-Phenylenphosphit (III) zurückgewonnen, das sind 61 % der eingesetzten Menge.

2. Ansätze in Gegenwart von Wasser.

Unter einem Druck von 0,04 mm wurden bei 177° C 14,99 g (1 Mol.) o-Phenylenphosphit (III) in den Reaktionskolben eindestilliert (siehe Abb. 5 Nr. 10), wobei durch die sehr enge Kapillare Stickstoff aus der Trocknungsapparatur (Abb. 6) eintrat. Die durch Absaugen im Hochvakuum direkt entgaste äusserst zähflüssige Substanz erstarrte beim Abkühlen mit flüssiger Luft zu einem farblosen Glas. Man kondensierte 20 cm^3 absoluten Aether aus dem Vorratsgefäß (Abb. 5, Nr. 11) hinzu, hob das Vakuum durch Einleiten von trockenem Stickstoff auf und ließ auftauen. Bei einem geringen Stickstoff-Ueberdruck in der Apparatur warf man zusammen mit einem kleinen Röhrchen die Einwaage von 0,0206 g Wasser (0,03 Mol.) ein, die man unter Umschütteln in dem überstehenden Aether löste, noch ehe das Glas des o-Phenylenphosphits (III) erweicht war. Langsam wurde erwärmt und als der Bodenkörper (III) anfing unter Schlierenbildung in Lösung zu gehen, ließ man in rascher Folge 8,00 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) hinzutropfen. Nach 5-stündigem Sieden (Heizbad 60-65° C) und 15-stündigem Stehenlassen vertrieb man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhnlichem Druck und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Bei Kp_{12} 82° C wurden 8,26 g Esterchlorid (I) erhalten, entsprechend 41 % d.Th. und bei Kp_{11} 244°C 7,95 g o-Phenylenphosphit (III) zurückgewonnen, das sind 53 % der eingesetzten Menge.

In 12 weiteren Versuchen setzte man je 1 Mol. o-Phenylenphosphit (III) und 1,5 Mol. Phosphortrichlorid in 20 cm^3 absolutem Aether mit schrittweise gesteigerten Wasserzusät-

T a b e l l e 8

Ergebnisse der o-Phenylenphosphit-Phosphortrichlorid-Reaktion in siedendem, trockenen und feuchten Aether.

I = Brenzcatechyl-phosphormonochlorid
II = o-Phenylen-o-oxyphenyl-phosphit
III = o-Phenylenphosphit

Zusatz von Wasser		Einwaage		Ausbeute		Ausbeute		zurückgewonnen	
		Sbst. III	PCl_3	Sbst.I		Sbst.II		Sbst. III	
Mol.	mg	g	g	g I	% I	g II	% II	g III	% III
0,00	-	12,07	6,46	5,24	32 %	-	-	7,42	61 %
0,03	20,6	14,99	8,00	8,26	41 %	-	-	7,95	53 %
0,05	19,9	8,56	4,57	6,10	53 %	-	-	2,32	27 %
0,06	35,5	12,70	6,80	9,15	53 %	-	-	5,16	41 %
0,07	42,4	13,51	7,21	9,18	50 %	-	-	4,57	34 %
0,08	51,7	14,12	7,55	9,30	49 %	-	-	5,83	41 %
0,10	59,2	12,75	6,81	7,49	43 %	-	-	6,45	51 %
0,12	61,7	11,17	5,96	6,25	41 %	-	-	5,34	48 %
0,15	59,9	8,63	4,61	4,45	38 %	-	-	3,49	40 %
0,20	132,7	14,24	7,60	9,42	49 %	0,12	1 %	2,02	14 %
0,25	164,2	14,07	7,52	11,27	59 %	0,57	4 %	-	-
0,30	84,0	6,00	3,20	5,36	66 %	0,31	5 %	-	-
0,40	35,8	1,91	1,00	1,63	63 %	-	-	-	-
0,50	60,0	2,58	1,38	1,39	40 %	-	-	-	-

zen um. Nach gleicher Behandlung und Aufarbeitung wie oben, wurden in Abhängigkeit von den eingewogenen Substanzmengen die in der Tabelle 8 zusammengefaßten Ergebnisse erzielt.

Der bei 3 Versuchen (Tabelle 8) angefallene o-Oxyester(II) wurde durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch erhalten, wobei er unter 11 mm Druck bei 152-157° C überging. Nach dem Umkristallisieren aus trockenem Benzol und dem Waschen mit absolutem Aether schmolz die Verbindung bei 114° C.

3. Ansätze in Gegenwart von Säuren.

Die Mischung von 5,86 g o-Phenylenphosphit (1 Mol.) und 15 cm^3 absolutem Aether wurde, wie auf Seite 70 beschrieben, in der Hochvakuum-Apparatur hergestellt. Noch vor dem Erweichen des o-Phenylenphosphits löste man unter Umschütteln des überstehenden Aethers 0,13 g Phosphorigsäure (0,1 Mol.), die in einem kleinen Exsikkator abgewogen waren (vergleiche S. 59). Nachdem 3,13 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) hinzugelaufen waren, erhitzte man 5 Stunden zum Sieden (Bad 60-65° C) und ließ 15 Stunden stehen. Das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid wurden verjagt und darauf im Vakuum destilliert. Bei Kp_{12} 82°C gingen 3,91 g Esterchlorid (I) über (49 % d.Th.) und bei Kp_{11} 248°C 2,01 g o-Phenylenphosphit (III), das sind 34 % der eingesetzten Menge.

In drei weiteren Versuchen verwendete man trockene Borsäure (0,124 g = 0,1 Mol.), Schwefelsäure (0,276 g = 0,1 Mol.) und Pikrinsäure (0,75 g = 0,1 Mol.) als Katalysatoren. Auch hier wurden das o-Phenylenphosphit und das Phosphortrichlorid stets im molekularen Verhältnis von 1 : 1,5 eingewogen. Nach gleicher Behandlung und Aufarbeitung wie oben wurden folgende Ergebnisse erzielt:

H_3PO_3	H_3BO_3	H_2SO_4	Pikrinsäure	
				Einwaage:
5,86	7,77	10,91	12,61	g Sbst. III
3,13	4,14	5,85	6,75	g PCl_3
				Ausbeute:
3,91	5,88	12,17	5,48	g Sbst. I
49 %	56 %	82 %	32 %	% Sbst. I

- - - - - - - - -

Die Pikrinsäure erteilt dem Reaktionsgemisch eine tief gelbe Farbe. - Bei dem Versuch, auch das nicht umgesetzte o-Phenylenphosphit durch Vakuumdestillation zurückzugewinnen, trat im Falle der Ansätze mit Schwefelsäure und mit Pikrinsäure vollständige Zersetzung mit Verkohlung ein. Nur bei dem Ansatz mit Borsäure als Katalysator wurden bei Kp_{12} 260 - 262° C 1,91 g des neutralen Esters (III) wiedererhalten (25 % d.Th.).

4. Ansätze in Gegenwart von organischen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff.

12,12 g o-Phenylenphosphit (1 Mol.) und 20 cm^3 absoluter Aether wurden wie beschrieben (siehe Seite 70) in der Hochvakuum-Apparatur vorbereitet und mit 0,503 g Malonester (0,1 Mol.) vermischt, den man in einem englumigen Röhrchen gewogen und mit diesem eingeworfen hatte. 6,47 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) tropften in rascher Folge hinzu. Nachdem 5 Stunden zum Sieden erhitzt (Bad 60-65° C) und 15 Stunden stehengelassen war, wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphortrichlorid vertrieben. Den Rückstand destillierte man mit Hilfe einer Kolonne im Vakuum, wobei durch die Kapillare Stickstoff aus der Trocknungsapparatur (Abb. 6) eintrat. Unter einem Druck von

12 mm erhielt man bei 82-84° C 6,06 g Esterchlorid (I), entsprechend 37 % d.Th.; bis 94° C wurden 0,34 g Malonester übergetrieben und bei 250-256° C gingen ohne die Kolonne 6,52 g o-Phenylenphosphit (III) über, was 54 % der eingesetzten Menge entspricht.

Hierauf wurde der Versuch mit 10,07 g o-Phenylenphosphit (0,1 Mol.), 5,4 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.), 20 cm^3 absolutem Aether und 0,343 g Acetessigester (0,1 Mol.) wiederholt. Es wurden erhalten: 4,91 g (36 % d.Th.) Esterchlorid (I), 0,28 g Acetessigester und 5,24 g o-Phenylenphosphit (III), das sind 52 % der eingesetzten Menge.

Ein in gleicher Weise behandelter und aufgearbeiteter Ansatz mit 9,90 g o-Phenylenphosphit (1 Mol.), 5,28 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.), 20 cm^3 absolutem Aether und 0,427 g Fluoren (0,1 Mol.) erbrachte 4,54 g (34 % d.Th.) Esterchlorid (I) und 4,99 g o-Phenylenphosphit (III), was 50 % der eingewogenen Menge entspricht.

Die Ergebnisse vorstehend beschriebener Versuche sind in der Tabelle 3 auf Seite 15 zusammengefaßt.

5. Ansatz in Gegenwart von m-Dinitrobenzol.

Die im Hochvakuum in einen Reaktionskolben eindestillierten Mengen von 12,37 g o-Phenylenphosphit (1 Mol.) und 20 cm^3 absolutem Aether wurden mit 0,54 g m-Dinitrobenzol (0,1 Mol.) und 6,6 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) versetzt. Nach 5-stündigem Sieden (Bad 60-65° C) und 15-stündigem Stehen vertrieb man den Aether und das überschüssige Phosphortrichlorid aus der leuchtend dunkelweinroten Lösung und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Bei Kp_{12} 82° C wurden 7,14 g Esterchlorid (I) erhalten (43 % d.Th.); bei

Kp_{12} 164-167° C 0,24 g m-Dinitrobenzol und bei Kp_{12} 254-260° C 5,71 g o-Phenylenphosphit (III) zurückgewonnen, das sind 46 % der eingewogenen Menge.

E. Untersuchung der katalytischen Beeinflußbarkeit der Umsetzungen des Phosphor o x y chlorids mit Brenzcatechin und mit o-Phenylenphosphat.

1. Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphor o x y - chlorid in siedenden, trockenen und wasserhaltigen Lösungsmitteln.

a) Ansätze in Aether.

Die Einwaage von 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) wurde in 20 cm^3 absolutem Aether aufgenommen und 23,0 g frisch destilliertes Phosphor o x y chlorid (1,5 Mol.) in 20 Minuten eingetropft, worauf sich Chlorwasserstoff entwickelte. Nach 5-stündigem Sieden (Bad 50° C) und 15-stündigem Stehenlassen vertrieb man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphor o x y chlorid und destillierte im Vakuum. Unter einem Druck von 17 mm sublimierten zunächst 6,04 g Brenzcatechin, das sind 55 % der eingesetzten Menge. Die Kristalle schmolzen rein und gemischt mit dem Ausgangsmaterial bei 104° C. Bei Kp_{12} 310° C erhielt man 3,49 g o-Phenylenphosphat (XII), entsprechend 25 % d.Th. Das Brenzcatechyl-phosphor o x y-chlorid (XI), das dem Esterchlorid (I) entspräche, wurde in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Bearbeiter dieser Reaktion (Lit. 1, 2, 3, 5) nicht erhalten.

Hierauf wurden in gleicher Weise 2 weitere Versuche mit je 11,0 g Brenzcatechin, 23,0 g Phosphor o x y chlorid und 20 cm^3 Aether mit schrittweise erhöhten Wasserzusätzen aus-

geführt. Es wurden erhalten:

mit 0,0900 g Wasser (0,05 Mol.): 3,21 g XII (23 % d.Th.)
mit 0,1800 g Wasser (0,10 Mol.): 3,27 g XII (24 % d.Th.).

Das Brenzcatechyl-phosphor o x y chlorid (XI) ist auch hier nicht erhalten worden.

b) Ansätze in Benzol.

In einem neuen Ansatz versetzte man 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) in 20 cm^3 trockenem Benzol tropfenweise mit 23,0 g Phosphor o x ychlorid (1,5 Mol.), erwärmte 5 Stunden zum Sieden (Bad 100° C) und ließ 15 Stunden stehen. Die abgeschiedenen Kristalle des o-Phenylenphosphats (XII) schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Benzol und dem Waschen mit wenig absolutem Aether bei 248 - 249° C und wogen 8,16 g, entsprechend 59 % d.Th. Vom Filtrat vertrieb man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphor o x y chlorid und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Das Brenzcatechyl-phosphor o x y chlorid (XI) ist auch bei diesem Versuch nicht erhalten worden.

In 2 weiteren Ansätzen mit je 11,0 g Brenzcatechin (1 Mol.) und 23,0 g Phosphor o x y chlorid (1,5 Mol.), die in 20 cm^3 Benzol mit schrittweise erhöhten Wasserzusätzen ausgeführt wurden, gewann man ebenfalls kristallisiertes o-Phenylenphosphat. Es wurden erhalten:

mit 0,0895 g Wasser (0,05 Mol.): 8,57 g XII (62 % d.Th.),
mit 0,1809 g Wasser (0,10 Mol.): 9,02 g XII (65 % d.Th.).

Das Brenzcatechyl-phosphor o x y chlorid (XI) ist wiederum nicht gefaßt worden.

2. Umsetzung zwischen o-Phenylenphosphat und Phosphor o x y chlorid in siedendem, wasserhaltigen Benzol.

3,74 g (1 Mol.) o-Phenylenphosphat (XII) wurden in 20 cm^3 Benzol, das 0,0082 g Wasser (0,05 Mol.) enthielt, mit 2,2 g frisch destilliertem Phosphor o x y chlorid (1,5 Mol.) zusammengebracht. Sodann erhitzte man 5 Stunden zum Sieden (Bad 100° C) und ließ 3 Tage stehen. Hierauf verjagte man das Lösungsmittel und das überschüssige Phosphor o x y chlorid und nahm den Rückstand in 5 cm^3 heißem Benzol auf. Nach weiteren 3 Tagen filtrierte man von den ausgefallenen blaß rosa gefärbten Kristallen des o-Phenylenphosphats (XII), die mit 5 cm^3 absolutem Aether gewaschen wurden. Hierbei waren 3,63 g des eingesetzten Esters (XII) zurückgewonnen worden (F. 248-249°C). Aus dem Filtrat vertrieb man das Lösungsmittel und destillierte im Vakuum. Es ging aber kein Brenzcatechyl-phosphor o x y - chlorid (XI) über, das sich analog wie das Esterchlorid (I) gebildet haben könnte.

Das erhaltene o-Phenylenphosphat (XII) wurde mit dem bei der Darstellung des o-Phenylenphosphits (III) als Nebenprodukt entstandenen (siehe Seite 70) vereinigt, viermal aus trockenem Benzol umkristallisiert und mit absolutem Aether gewaschen. Es zeigte dann den scharfen Schmelzpunkt 251° C (nach L. ANSCHÜTZ und W. BROEKER, Lit. 3, F: um 230° C).

F. Die angewandten analytischen Methoden.

1. Bemessen des Wassers.

Für einen Teil der Ansätze in feuchtem Aether (siehe Seite 35, 39) wurde eine Vorratslösung von 1,277 g Wasser in 330 cm^3 Aether bereitet. Die Lösung überprüfte man laufend auf ihren Gehalt an Wasser mit dem von KARL FISCHER (Lit. 23)

angegebenen Reagenz (J_2 in Methanol mit SO_2 in Pyridin), das in den später von E. EBERIUS (Lit.20) empfohlenen Mengenverhältnissen der Bestandteile angewandt wurde. Da sich dieses Reagenz nicht in Aether löst, mußte die Titration in einem Ueberschuß an trockenem Methanol vorgenommen werden. Das von EDGAR FISCHER (Lit. 22) als Indikator vorgeschlagene Methylenblau bewährte sich hierbei nicht, denn es zeigte mit zunehmendem Wassergehalt einen immer größer werdenden Umschlagsbereich. Das Ende der Titration wurde unter Verzicht auf einen Indikator daran erkannt, daß die sich beim Einfallen eines Tropfens Reagenzlösung bildenden braunen Schlieren nicht mehr scharf gegen die Umgebung abzeichneten. Die Abweichungen betragen $\pm$ 3 Tropfen, entsprechend $\pm$ 0,2 mg Wasser (1 cm^3 der Reagenzlösung entspricht 1,46 mg Wasser).

Die zu den Umsetzungen benutzten Apparaturen, die nicht der Hochvakuum-Anlage angehörten, wurden durch mehrfaches Auskochen mit absolutem Aether getrocknet und dieser anschließend auf Wasserfreiheit geprüft.

Bei Ansätzen in Benzol mußte das Wasser stets eingewogen werden, da es sich bei Raumtemperatur nicht in genügender Menge in dem Kohlenwasserstoff löst. Dazu verwendete man kleine englumige Glasröhrchen, die man mit der Wassereinwaage zu dem trocken eingewogenen Phenol fügte. Beim Erwärmen mit Benzol wird durch einen Strom kleiner Dampfblasen, die sich innerhalb des Röhrchens bilden, das darin enthaltene Wasser mitgenommen (vergleiche auch Fußnote 9, S.21).

2. Trocknen der Reagenzien.

Die verwendeten Lösungsmittel Aether, Benzol, Toluol und Xylol[28] waren sämtlich durch zweitägiges Kochen unter Rückfluss über einer flüssigen Natrium-Kalium-Legierung

---

28) Ueber Trocknung und Reinigung von Lösungsmitteln vgl. die zusammenfassende Darstellung von M. PESTEMER (Lit. 26).

(1 Teil Kalium: 2 Teile Natrium) getrocknet worden. Sie wurden auch über diesem Trockenmittel aufbewahrt und vor Benutzung nach der Methode von KARL FISCHER (Lit. 23) auf Wasserfreiheit geprüft.

Die verwendete 100%ige Schwefelsäure erhielt man durch Mischen von käuflicher konzentrierter Säure (94%ig)mit einer solchen, die 14 % SO_3 enthielt. Die Wasserfreiheit wurde nach dem von E. EBERIUS (Lit. 21) vorgeschlagenen Verfahren sichergestellt (Titration nach KARL FISCHER in Pyridin als Lösungsmittel).

Die phosphorige Säure[26)] trocknete man 8 Wochen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd. Das Trocknungsmittel wurde hierbei fast täglich erneuert und die Kristalle der Phosphorigsäure bei dieser Gelegenheit möglichst fein zerrieben. Die als Katalysatoren verwendeten festen Verbindungen wie Borsäure, Pikrinsäure, m-Dinitrobenzol und Fluoren wurden ebenfalls im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Malonester wurde mit etwa einem Drittel seines Gewichtes an Natrium-Malonester einige Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dreimal destilliert. Der Acetessigester wurde in gleicher Weise mit seiner Natriumverbindung behandelt und ebenfalls dreimal destilliert. Auch die hier genannten Substanzen wurden dann titrimetrisch nach KARL FISCHER auf die Abwesenheit von Wasser überprüft.

Besondere Schwierigkeiten bot die Methode von KARL FISCHER bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Borsäure. Die Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säure ist so groß, daß bei dem erheblichen Ueberschuß des als Lösungsmittel verwendeten Methanols (5 cm^3 Methanol: 16,84 mg Borsäure) während der Titration quantitativ der Trimethylester entsteht, zumal das hierbei gebildete Wasser durch das Karl-Fischer-Reagenz laufend gebunden wird. Der hierdurch angezeigte Wasserwert ist bei der Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes der Borsäure in Anrechnung zu bringen.

3. Polarographische Bestimmung des 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyl.

Für die Bestimmung des Tetranitro-biphenols (XIV) mit Hilfe des Polarographen[29] war es notwendig, von Lösungen mit bekannten Konzentrationen an reiner Substanz (XIV) Polarogramme aufzunehmen und daraus die Eichkurven abzuleiten. Die Leistungsfähigkeit des aufgefundenen polarographischen Verfahrens prüfte man an Hand von Blindversuchen.

a) Die angewandte polarographische Arbeitsmethode.

Nach O. DIELS und A. BIBERGEIL (Lit. 19) wurden 3 g 2,2'-Dioxybiphenyl in 15 cm^3 Eisessig mit einer Mischung von 10 cm^3 konz. Salpetersäure (D 1,4) in 6 cm^3 Eisessig versetzt und bei einer Badtemperatur von 120° C 3 Stunden lang nitriert. Die aus der Lösung ausfallenden hellgelben Nadeln des Tetranitro-biphenols (XIV) wurden zuerst aus Eisessig und dann aus Aethanol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 252° C konstant blieb (nach DIELS F: 248-249° C).

0,49104 g der so gereinigten Substanz (XIV) wurden in einem 250 cm^3-Meßkolben von 2 cm^3 Eisessig aufgenommen, mit einer Mischung von 20 cm^3 25%igem Ammoniak und 180 cm^3 Wasser bis zur klaren Lösung erwärmt und nach Abkühlung auf 20° C bis zur Marke aufgefüllt. Aus dem Gefäß entnahm man 5 cm^3 und verdünnte mit der als Elektrolyt dienenden 2n-Ammoniumnitrat-Lösung auf 50 cm^3. Das bei 20° C und einer Galvanometer-Empfindlichkeit 1/1500[30] aufgenommene Polarogramm zeigte ein durch Störung des Diffusionsstromes an der Quecksilber-Tropfkathode bedingtes Maximum (Lit. 10,11,32), das etwa viermal so groß war wie die gesamte Stufenhöhe.

---

29) Es wurde ein Leybold-Polarograph, Modell 35 verwendet.

30) Bei dieser geringen Empfindlichkeit ist es unnötig, die Lösung mit Stickstoff zu entlüften. Die beiden Reduktionsstufen das O_2 zu H_2O_2 und H_2O stören hierbei nicht.

Dadurch war die Auswertung des Versuchs in Frage gestellt. Es war nicht möglich, dieses Maximum mit größeren Gaben von Tyloselösung[31] zu unterdrücken. Dies gelang wohl bei Verwendung einer 10 n-Ammoniumnitratlösung, doch verblieb ein konstantes Maximum von etwa 5 % der Stufenhöhe, das durch die hohe Konzentration des Salzes verursacht war (Lit. 31). Dieses fiel erst nach einer Spannungserhöhung von 0,15 V leicht ab und war nur bei höherer Galvanometer-Empfindlichkeit sicher als Fehlerquelle zu erkennen. Schließlich wurde eine G r u n d l ö s u n g von 600 g Ammoniumnitrat mit 60 cm^3 Tylose in 1 Liter Wasser günstig gefunden. Die geringe Tylose-Beigabe vermochte das in der reinen Salzlösung immer noch auftretende kleine Maximum auszugleichen.

Alle Polarogramme wurden zwischen 0,3 und 1,1 V angelegter Spannung von Hand genommen. Die Galvanometer-Empfindlichkeit stellte man auf 1/1500 fest ein. Bei einer Höhe der Quecksilbersäule von 602 mm über der Kapillare betrug die Tropfgeschwindigkeit 8 Tropfen in 10 Sekunden (in der Lösung).

b) Aufstellung der Eichkurven.

Für die Eichung des Apparates wurden 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 und 2 cm^3 aus dem 250 cm^3-Kolben mit der Lösung des reinen Tetranitro-biphenols (XIV) von Seite 81 je auf 50 cm^3 mit der Grundlösung aufgefüllt und bei 13° C, 17°C und 21°C polarographiert. In der Abbildung 10 sind die bei 13° C aufgenommenen Polarogramme dargestellt. Die zwei Reduktionsstufen des 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyls (XIV) sind auch bei der angewandten geringen Empfindlichkeit des Galvanometers deutlich zu erkennen[32].

---

31) Die Tyloselösung wurde aus der angeteigt käuflichen Methylzellulose der Firma Leybold, Köln-Bayental, dadurch hergestellt, daß 100 g der Paste mit kleinen Mengen kalten Wassers homogenisiert und zu 500 cm^3 kolloider Lösung aufgefüllt wurden.

32) Ueber die Bestimmung der beiden Reduktionspotentiale vgl. Seite 87.

Die Abbildung 11 zeigt Polarogramme, die aus Lösungen des Nitriergemisches erhalten worden waren, das auf dem Wege des analytischen Verfahrens anfällt (siehe Seite 42 f.).

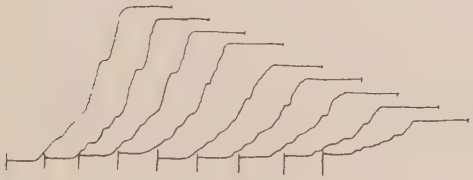


Abb. 10
Polarographische Eichaufnahmen des Tetranitro-biphenols (XIV). Empfindlichkeit 1/1500, 13° C.

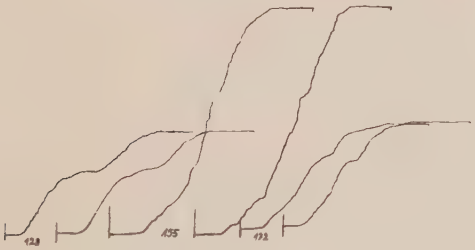


Abb. 11
Beispiele von Polarogrammen des Tetranitro-biphenols (XIV). Empfindlichkeit 1/1500, 21°C.

Ein Vergleich dieser Kurven (Abb. 11) mit denen, die aus Lösungen der reinen Substanz (XIV) erhalten wurden (Abb.10), zeigt, daß die aus dem Nitriergemisch (siehe Seite 43) ange

fallene und polarographisch bestimmte Substanz mit dem 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyl (XIV) identisch ist.

Die polarographische Bestimmung kann zwar mit sehr großer Genauigkeit durchgeführt werden, doch setzt sich 2,2'-Dioxybiphenyl nicht zu 100% in Tetranitro-biphenol(XIV) um; wie die folgenden Versuche zeigen:

2,8062 g 2,2'-Dioxybiphenyl und 1 g Kaliumnitrat[33] wurden mit 15 cm^3 Eisessig vermischt und langsam mit einer Lösung von 10 cm^3 konz. Salpetersäure (D 1,4) in 6 cm^3 Eisessig versetzt. Die Reaktion wurde sehr heftig. Das dunkelrote Isomerengemisch aus 3,3'-Dinitro-2,2'-dioxybiphenyl und 5,5'-Dinitro-2,2'-dioxybiphenyl (Lit. 19) erhitzte man 3 Stunden lang auf einem Bade von 120° C, bis die Bildung nitroser Gase fast völlig aufgehört hatte. Im Gemisch vorhandenes Wasser wurde langsam über den 20 cm langen Hals eines Kjeldahl-Kolbens abdestilliert, um das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Nitrierung zu verschieben. Das Reaktionsgemisch und 120 cm^3 25%iges Ammoniak wurden mit Wasser auf 2 Liter verdünnt, davon 5 cm^3 mit der Grundlösung (siehe Seite 82) zu 50 cm^3 aufgefüllt und polarographiert. Danach waren im Ansatz 2,405 g Tetranitro-biphenol (XIV) enthalten, also 43,5 % der theoretisch möglichen Menge. In drei weiteren Versuchen unter gleichen Bedingungen ergaben sich die Werte 44,1 %, 43,5 % und 44,4 %.

In einem neuen Versuch wurde unter energischeren Bedingungen nitriert: 0,3091 g 2,2'-Dioxybiphenyl wurden in 2 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 cm^3 konz. Schwefelsäure unterschichtet. Bei jedem einfallenden Tropfen einer Mischung von 6 cm^3 konz. Salpetersäure (D 1,4) und 4 cm^3 Eisessig trat heftige Reaktion ein. Bei einer Badtemperatur von 150° C wurde 4 Stunden erwärmt, wobei man mehrmals kleine Gaben von konz. Salpetersäure in Eisessig (1:1) nachschüttete. Zum Schluß dampfte man auf 3-4 cm^3 ein.

33) Der Kaliumnitrat-Zusatz erfolgte, um vergleichbare Verhältnisse mit dem analytischen Verfahren (s.S. 42 ff.) zu schaffen, bei dem Kaliumnitrat als Begleitstoff in den untersuchten Ansätzen vorhanden war.

Eine Verkohlung der organischen Substanz war nicht eingetreten. Das Nitriergemisch wurde mit 10 cm^3 25%igem Ammoniak in 200 cm^3 Wasser gelöst, davon 5 cm^3 mit Grundlösung (siehe Seite 82) auf 50 cm^3 aufgefüllt und polarographiert. Es enthielt der Ansatz 0,282 g Tetranitro-biphenol (XIV), entsprechend 46,4 % d.Th.

Nunmehr konnten die polarographischen Eichaufnahmen (siehe Seite 83) von Lösungen bekannter Konzentration an Tetranitro-biphenol (XIV) zur Aufstellung von Eichkurven für 2,2'-Dioxybiphenyl ausgewertet werden.

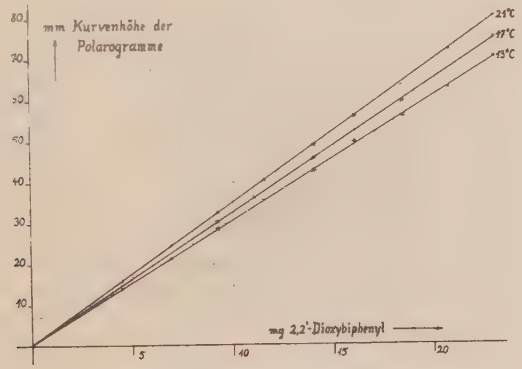


Abb. 12
Eichkurven für 2,2'-Dioxybiphenyl, abgeleitet aus Polarogrammen des Tetranitro-biphenols (XIV).

Bei der Aufarbeitung des aus der Biphenol-Phosphortrichlorid-Reaktion anfallenden Kristallgemisches (VIII und IX) durch Analyse (siehe Seite 42) machte man von dem erstgenannten milderen Nitrierverfahren Gebrauch (s.S. 84), um das durch Hydrolyse (s. S. 43) freigesetzte 2,2'-Dioxybiphenyl als Tetranitro-biphenol (XIV) bestimmen zu können. Auf Grund der Beobachtung, daß auf diesem Wege Biphenol stets zu 43,5 % in Tetranitro-biphenol (XIV) umgesetzt wird, trug man für die Temperaturen der Lösungen von 13° C, 17° C und 21°C die

Mengen des zugrundeliegenden 2,2'-Dioxybiphenyls in Abhängigkeit von den gemessenen Höhen der aufgenommenen Polarogramme von Substanz (XIV) auf (siehe Abb. 10, S. 83).

In der Abbildung 12 ist aus dem Durchgang der Strom=Spannungs-Kurven durch den Nullpunkt des Koordinatensystems zu entnehmen, daß auch das permanente Maximum (s. S. 82) unterdrückt wurde; andernfalls müßten die Geraden wegen der vorgetäuschten größeren Stufenhöhe der Polarogramme die Ordinate über dem Nullpunkt schneiden.

c) Ueberprüfung des polarographischen Analysenverfahrens.

Um die Leistungsfähigkeit des neuen Verfahrens zu überprüfen, stellte man folgenden Versuch an, der analog den auf Seite 42 f. beschriebenen Ansätzen aufgearbeitet wurde:

Die Einwaage von 5,01 g Biphenol (1 Mol.) löste man in 40 cm^3 Aether und tropfte in 20 Minuten 5,7 g Phosphortrichlorid (1,5 Mol.) hinzu. Nach 3-stündigem Sieden (Bad 60°C) ließ man 15 Stunden stehen und vertrieb das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Phosphortrichlorid im Vakuum, wobei die Badtemperatur bis auf 80° C gesteigert wurde. Hierauf hydrolysierte man wie auf Seite 43 angegeben und füllte zu 1000 cm^3 auf. Aus dem Literkolben wurden 10 cm^3 der Lösung entnommen und nach der gegebenen Vorschrift nitriert (siehe Seite 43, 84). Die ammoniakalisch gemachte Lösung des entstandenen Tetranitro-biphenols (XIV) verdünnte man auf 50 cm^3, überführte hiervon 10 cm^3 in einen 50 cm^3- Meßkolben, den man mit Grundlösung (s. S. 82) bis zur Marke auffüllte. Die polarographische Bestimmung dieser Lösung bei einer Temperatur von 22° C und der Galvanometer-Empfindlichkeit 1/1500 ergab eine Kurvenhöhe des Polarogramms von 37,4 mm; entsprechend 10,5 mg Biphenol (vergleiche die Eichkurve in Abb.12), entsprechend einer Gesamtmenge (im Literkolben) von 5,25 g Biphenol. Da nur 5,01 g der Substanz eingewogen waren, beträgt die Abweichung + 5 %. Eine Kontrollbestimmung mit einer anderen Probe (10 cm^3) aus dem Literkolben ergab nach

dem Nitrieren und Verdünnen (wie oben) 10,22 mg Biphenol, entsprechend einer Einwaage von 5,11 g Biphenol. Hier ist die Abweichung mit + 2 % etwas geringer gefunden worden.

4. Messung der Reduktionspotentiale des 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxybiphenyls.

Das Tetranitro-biphenol (XIV) besitzt trotz seiner vier Nitrogruppen nur zwei Reduktionspotentiale. Diese Tatsache ist aus dem symmetrischen Bau des Moleküls zu erklären, worin je zwei der analog angeordneten Nitrogruppen bei gleichem Potential reduziert werden.

Nach v. STACKELBERG (Lit. 31) wurde der Polarograph gegen die Normal-Kalomel-Elektrode geeicht. Dazu wurden 2 cm^3 einer 0,02 n-Thalliumnitrat-Lösung und 1 cm^3 der ammoniakalischen Lösung des Tetranitro-biphenols (XIV) von Seite 81 mit der Grundlösung (siehe Seite 82) zu 15 cm^3 aufgefüllt und bei 20° C mit der Galvanometer-Empfindlichkeit 1/800 polarographiert.

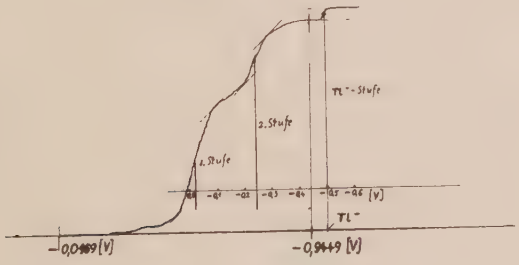


Abb. 13

Polarogramm des Tetranitro-biphenols (XIV) mit Thalliumnitrat als Eichzusatz. Empfindlichkeit 1/800; Temperatur 20° C, Kapillare 8 Tropfen in 10 Sekunden.

Durch zwei Eichpunkte der angelegten Akkumulatorspannung bei - 0,0167 V und bei - 0,9449 V wird das Teilungsverhältnis der Grundlinie des Polarogramms (Abb. 13) in Volt-Einheiten gegeben. Die Senkrechte der Tl^+-Halbwelle auf die Grundlinie gibt am Schnittpunkt mit der Abszisse den Punkt - 0,5 V gegen die Normal-Kalomel-Elektrode an. Die Senkrechten der 1. und 2. Halbstufe des Tetranitro-biphenols (XIV) auf die in dieser Weise geeichte Abszisse geben an den Schnittpunkten die Reduktionspotentiale - 0,022 V und - 0,254 V (siehe Abb. 13).

V. LITERATURVERZEICHNIS.

1. L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, II, 2848 (1926).
2. L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER, Liebigs Ann. Chem. 454, 111 (1927)
3. L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER, J. prakt. Chem. (2) 115, 380 (1927)
4. L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, II, 1264 (1928).
5. L. ANSCHÜTZ, F. WENGER, Liebigs Ann. Chem. 482, 34 (1930).
6. L. ANSCHÜTZ, H. WALBRECHT, J. prakt. Chem. (2) 133, 71 (1932).
7. L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER, R. NEHER, ANNA OHNHEISER, Ber.dtsch. chem. Ges. 76, I, 218 (1943).
8. L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER, ANNA OHNHEISER, Ber.dtsch.chem.Ges.77, 439 (1944).
9. L. ANSCHÜTZ, K. SCHNEIDER, ANNA OHNHEISER, Chem.Ber. 82, 286 (1949).
10. H.J. ANTWEILER, Z. Elektrochem. 44, 831 (1938).
11. H.J. ANTWEILER, Z. Elektrochem. 44, 888 (1938).
12. A.I. ARBUSOW, F.G. WALITOWA, Trans. Kirow's Inst. chem. Technol. Kazan 8, 12 (1940); C 1942, I, 606.
13. B. BLASER, Ber. dtsch. Chem. Ges. 68, II, 1670 (1935).
14. G. BRIEGLEB, G. ANGERER, Angew. Chem. 64, 685 (1952).
15. G. BRIEGLEB, G. ANGERER, Z. Naturwiss. 40, 107 (1953).
16. H.BROCKMANN, E. MEYER, Z. Naturwiss. 40, 242 (1953).
17. H.BROCKMANN, E. MEYER, Chem. Ber. 87, 81 (1954).
18. P. DEGENER, J. prakt. Chem. (2) 20, 320 (1879).
19. O. DIELS, A. BIBERGEIL, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 311 (1902).
20. E. EBERIUS, Angew. Chem. 64, 196 (1952).
21. E. EBERIUS, Angew. Chem. 66, 121 (1954).
22. EDGAR FISCHER, Angew. Chem. 64, 592 (1952).

23. KARL FISCHER, Angew. Chem. 48, 394 (1934).

24. H. HURTZIG, A. GEUTHER, Liebigs Ann. Chem. 111, 170 (1859).

25. W. KNAUER, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2569 (1894).

26. M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 (1951).

27. R.I. RAZOUK, A.S. SALEM, J. Physical. Chem. 52, 1208 (1948).

28. A. RIECHE, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, II, 2181 (1926).

29. A. ROSENHEIM, H. VERMEHREN, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1341 (1924).

30. H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. 259, 258 (1949).

31. M. v. STACKELBERG, "Polarographische Arbeitsmethoden", Berlin 1950.

32. M. v. STACKELBERG, L. KIESELBACH, H.J. ANTWEILER, Z. Elektrochem. 44, 663 (1938).

33. H. WEIL, M. ADLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 2091, (1924).

L e b e n s l a u f .

Am 30. Dezember 1923 bin ich als Sohn des Porzellanmalers Rudolf M a r q u a r d t und dessen Ehefrau Margarete Marquardt, geb. Mewes, zu Berlin geboren und auf die Namen Wolfgang, Adolf, Ludwig getauft worden.

Nach dem Besuch der Grundschule wurde ich Schüler der Goethe-Oberrealschule in Berlin-Wilmersdorf und bestand dort im März 1942 die Reifeprüfung mit der Note "befriedigend". Während des Krieges wurde ich Reserve-Leutnant des Ingenieurwesens in der Hochseeflotte.

Nach kurzer Kriegsgefangenschaft und halbjähriger Tätigkeit als Versicherungsvertreter begann ich im Januar 1946 das Studium der Chemie an der Universität Würzburg. Am 6. Dezember 1948 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 23. April 1953 die Diplomchemiker-Hauptprüfung mit dem Prädikat "befriedigend" ab.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG SCHLOSSSTEINSATZ 1